

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

Centrum nanotechnologií

Univerzitní studijní programy



***Příprava a charakterizace ZnO/ZnS nanočástic
na kaolinitové matrici a jejich potenciální využití
ve frikčních kompozitech***

***Preparation and characterization of ZnO/ZnS
nanoparticles on the kaolinite matrix and their
potential use in friction composites***

Student:	Dalibor Hroch
Vedoucí bakalářské práce:	Mgr. Kateřina Mamulová Kutláková, Ph.D.
Datum odevzdání:	16.05.2016

Ostrava 2016

Zadání bakalářské práce

Student: **Dalibor Hroch**

Studijní program: B3942 Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie

Téma: **Příprava a charakterizace ZnO/ZnS nanočástic na kaolinitové matici a jejich potenciální využití ve frikčních kompozitech**
Preparation and characterization of ZnO/ZnS nanoparticles on the kaolinite matrix and their potential use in friction composites

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Předmětem výzkumu bakalářské práce bude připravit a charakterizovat ZnO/ZnS nanočástice na kaolinitové matici.

Úvodní část bakalářské práce bude shrnovat význam a praktické aplikace nanokompozitních materiálů v současnosti. Dále budou popsány vlastnosti a příprava oxidu a sulfidu zinečnatého a jejich využití v nanokompozitních materiálech.

Praktickou částí bakalářské práce bude:

- a) příprava nanokompozitního materiálu kaolinit/ZnO,
- b) optimalizace laboratorního postupu přípravy nanočástic ZnS a nanokompozitu kaolinit/ZnS,
- c) charakterizace připraveného materiálu použitím vybraných fyzikálně-chemických metod studia.

Nedílnou součástí bakalářské práce bude také stanovení fotokatalytické aktivity připravených nanokompozitů a určení vlivu použitého kompozitního materiálu na stabilitu frikčního koeficientu při zvýšených teplotách.

Seznam doporučené odborné literatury:

MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., TOKARSKÝ, J. a PEIKERTOVÁ, P. 2015. Functional and eco-friendly nanocomposite kaolinite/ZnO with high photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 162: 392-400. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.07.018. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337314004263>.

KLINGSHIRN, C. F., MEYER, B. K., WAAG, A., HOFFMANN, A. a GEURTS, J. Zinc Oxide: Form Fundamental Properties Towards Novel Application. Berlín: Springer, 2010. Editoři: R. Hull, C. Jagadish, R. M. Osgood Jr., J. Parisi, Z. Wang, H. Warlimont. ISBN 978-3-642-10577-0.

WEISS, Z., KUŤVART, M. Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2005, 281 s. ISBN 80-246-0868-5.

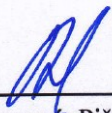
GREENWOOD, N. N. a EARBSHAW, A. Chemie prvků. První vydání. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

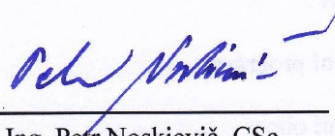
Vedoucí bakalářské práce: **Mgr. Kateřina Mamulová Kutláková, Ph.D.**

Datum zadání: 20. 10. 2015

Datum odevzdání: 16. 05. 2016



prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Petr Noskovič, CSc.
prorektor pro studium



Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě: 16.05.2016



Dalibor Hroch

Prohlášení

- Byl jsem seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo,
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3),
- souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé bakalářské práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO,
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona,
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše),
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě: 16.05.2016



Dalibor Hroch

Adresa trvalého pobytu studenta:

Holandská 75/43, 715 00, Ostrava, Michálkovice

Abstrakt

Příprava nanokompozitu kaolinit/ZnO proběhla hydrotermální syntézou kaolinitu s oxidem zinečnatým. Poměr výchozích reaktantů byl zvolen tak, aby výsledný obsah oxidu zinečnatého v připraveném kompozitu představoval 50 hmotnostních procent. Kalcinací kompozitu kaolinit/ZnO byl připraven kompozit metakaolinit/ZnO. Připravené kompozity byly charakterizovány rentgenovou fluorescenční spektroskopií, rentgenovou práškovou difrakční analýzou a fotokatalytickou aktivitou. Fotokatalytická aktivita byla stanovena rozkladem organického barviva Acid Oranž 7 pod ultrafialovým zářením. Součástí bakalářské práce bylo také provedení reprodukovatelnosti postupu přípravy nanokompozitu kaolinit/ZnO. Rovněž byla u kompozitu metakaolinit/ZnO sledována závislost frikčního koeficientu na teplotě a jeho otěruvzdornost.

Klíčová slova: kaolinit, oxid zinečnatý, sulfid zinečnatý, nanokompozit, fotokatalytická aktivita, frikční koeficient.

Abstract

The kaolinite/ZnO nanocomposite with 50 wt. % of ZnO was prepared using simple hydrothermal method by reaction between kaolinite and zinc oxide. Calcination of the nanocomposite led to the kaolinite - metakaolinite phase transformation. The nanocomposites were studied using X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray powder diffraction and photocatalytic activity. The photocatalytic activity was evaluated by the discoloration of Acid Orange 7 under UV irradiation. The reproducibility of synthesized nanocomposites was investigated. The dependence of the friction coefficient on temperature and abrasion resistance of metakolinite/ZnO composite was tested.

Keywords: kaolinite, zinc oxide, zinc sulfide, nanocomposite, photocatalytic activity, friction coefficient.

Bibliografická citace

HROCH, D. *Příprava a charakterizace ZnO/ZnS nanočástic na kaolinitové matrici a jejich potenciální využití ve frikčních kompozitech*. Ostrava, 2016. Bakalářská práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce K. Mamulová Kutláková.

Poděkování

Tato bakalářská práce vznikla v návaznosti na mezinárodní projekt H2020 MG3.1 LOWBRASYS - a LOW enviromental impact BRAke SYStem (č. 636592) v rámci programu Horizon 2020. Tato práce byla financována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci projektu SGS "Využití nových fylosilikátů pro přípravu funkčních nanostruktur" (SP2016/63).

Především bych chtěl poděkovat Mgr. Kateřině Mamulové Kutlákové, Ph.D. za všechny cenné rady, pomoc a za čas strávený při tvorbě této bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Miroslavu Vaculíkovi, Ph.D. a Ing. Světlaně Kozubové za jejich ochotu a vstřícnost.

V neposlední řadě bych také chtěl poděkovat svým rodičům za jejich podporu a trpělivost v průběhu celého studia.

Obsah

1	Úvod.....	10
2	Teoretický základ práce	11
2.1	Jíly a jílové minerály	11
2.2	Fylosilikáty.....	11
2.2.1	Planární fylosilikáty	12
2.2.2	Neplanární fylosilikáty	16
2.3	Minerály skupiny serpentinu-kaolinu	16
2.4	Kaolinit.....	17
2.4.1	Začlenění kaolinitu	18
2.4.2	Struktura kaolinitu	19
2.4.3	Výskyt kaolinitu.....	20
2.4.4	Využití kaolinitu	20
2.4.5	Kaolinit jako matrice pro ukotvení nanočástic	21
2.5	Oxid zinečnatý	22
2.5.1	Krystalová struktura oxidu zinečnatého	24
2.5.2	Aplikace oxidu zinečnatého.....	25
2.5.3	Fotokatalytické vlastnosti oxidu zinečnatého	25
2.6	Sulfid zinečnatý.....	26
2.7	Kompozitní materiály.....	29
2.7.1	Frikční kompozity	30
3	Experimentální část práce	32
3.1	Příprava vzorků kaolinit/ZnO	32
3.2	Charakterizace vzorků kaolinit/ZnO	33
3.2.1	Rentgenová fluorescenční spektrofotometrie	33
3.2.2	Rentgenová prášková difrakční analýza	34
3.2.3	Metoda pro stanovení fotokatalytické aktivity	34
3.3	Výsledky charakterizace vzorků kaolinit/ZnO.....	34
3.3.1	Rentgenová fluorescenční spektrofotometrie	34
3.3.2	Rentgenová prášková difrakční analýza	36
3.3.3	Fotokatalytická aktivita.....	38
3.4	Příprava brzdového obložení.....	39
3.4.1	Homogenizace frikčního kompozitu.....	40
3.4.2	Lisování frikčního kompozitu.....	40

3.5	Charakterizace brzdového obložení	42
3.6	Výsledky charakterizace brzdového obložení.....	43
3.6.1	Míra opotřebení brzdového obložení.....	43
3.6.2	Stabilita frikčního koeficientu za zvýšených teplot.....	45
4	Závěr	47
	Použitá literatura	49

1 Úvod

Vznik částic lze obecně rozdělit z hlediska původu na částice vznikající působením přírodních živlů a na částice vznikající působením člověka. Příkladem vzniku částic působením přírody může být vznik prachových částic větrnou erozí, částic vznikajících při požárech nebo částic vznikajících vulkanickou činností. Nejtypičtějšími původci antropogenních částic jsou veškeré průmyslové procesy a také silniční i letecká doprava. Vznikající částice mají rovněž rozdílnou hrubost.

Silniční doprava přispívá k celkovému množství vzniklých antropogenních částic výfukovými a nevýfukovými emisemi. Neustálý růst silniční dopravy způsobuje zhoršení kvality ovzduší, přírodního prostředí a lidského zdraví, přičemž pozornost byla věnována zejména emisím výfukovým. Proto také za poslední desetiletí dochází ke konstantnímu úbytku těchto výfukových emisí. To samé se ovšem nedá říct o nevýfukových částicích, přičemž se počítá s nárůstem této emise se vzrůstajícím počtem automobilů na silnicích. Odhaduje se, že až 55 % celkového množství nevýfukových emisí je způsobeno opotřebením brzd při brzdění. Řešením tohoto problému je tvorba nových materiálů pro brzdná obložení a kotouče. Dále pak vývoj nových brzdících systémů, které by optimalizovaly proces brzdění, anebo aplikace systému pro zachyt částic poblíž rozhraní mezi brzdou destičkou a kotoučem. Všechna tato řešení by posléze měla zajistit úbytek uvolněných částic do okolního prostředí.

Tato bakalářská práce vznikla v návaznosti na mezinárodní projekt H2020 MG3.1 LOWBRASYS, jenž se zabývá ekologicky šetrnými brzdnými systémy (a low environmental impact brake system). Cílem mé bakalářské práce bylo připravit a charakterizovat kompozitní materiál, který by měl sloužit jako frikční materiál pro brzdné destičky. Důraz je kladen zejména na chování frikčního koeficientu materiálu při zvýšených teplotách. Důležitou součástí bakalářské práce bylo také provedení reprodukovatelnosti postupu přípravy kompozitu kaolinit/ZnO (KAZN), s ohledem na výtěžnost oxidu zinečnatého během reakce. Výsledný obsah ZnO v připraveném nanokompozitu byl určen pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie. Reprodukovatelnost postupu přípravy byla ověřena také prostřednictvím rentgenové práškové difrakční analýzy a stanovením výsledné fotokatalytické aktivity sušeného KAZN (1-5) i kalcinovaného KAZN (6-10) kompozitu.

2 Teoretický základ práce

2.1 Jíly a jílové minerály

Jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je při přiměřeném obsahu vody plastický a ztvrdne při vysušení či vypálení. Jíly vznikají zvětráváním a sedimentací a jejich součástí bývají především *fylosilikáty*, což jsou silikáty s vrstevnatou strukturou. Avšak kromě fylosilikátů mohou být v jílech obsaženy i jiné minerály a organická hmota, které mohou, ale ani nemusí ovlivňovat jejich plasticitu či tvrdnutí po vysušení a vypálení. Mezi tyto minerály mohou patřit například krystalické i nekrystalické modifikace oxidu křemičitého, minerály skupiny alofánu, živce, zeolity atd. [1].

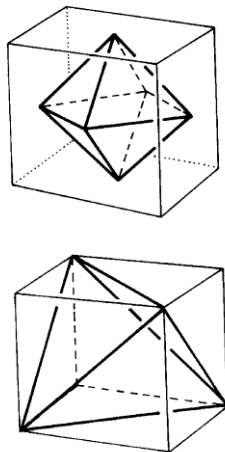
Mezi další důležité vlastnosti jílových minerálů kromě jejich plasticity patří jejich schopnost se interkalovat. Při intenzivním sycení jílových minerálů organickými či anorganickými molekulami lze dosáhnout toho, že se tyto molekuly adsorbují nejen na povrch minerálu, ale také se interkalují do mezivrstevních prostor vrstevnaté struktury jílového minerálu. Interkalace může probíhat buď na bázi iontové výměny, kdy jsou molekuly interkalovány jako kationty, nebo jsou interkalovány neutrální molekuly a původní kationty v mezivrstvi částečně nebo zcela zůstávají. Pokud jsou interkalované molekuly větší než původní kationty, dochází pak ke zvětšení mezivrstevního prostoru a tak i k rozšíření celé vrstevnaté struktury fylosilikátu. K rozšiřování mezivrstevního prostoru může docházet také hydratací fylosilikátů, kdy se do mezivrstvi navazují molekuly vody. Interkalaci a hydrataci nejspíše podléhají smektity a vermikulity, a proto se někdy nazývají jako bobtnavé jílové minerály [1, 2].

Dalšími podstatnými výhodami jílových minerálů je jejich snadná dostupnost a také hlavně jejich nízká pořizovací cena.

2.2 Fylosilikáty

Základní stavební částice vrstevnatých silikátů jsou *tetraedry* $[MO_4]^{m-}$ a *oktaedry* $[NO_6]^{n-}$ (koordinační polyedry), které jsou schematicky znázorněny na obr. 1. Tetraedry a oktaedry pak tvoří tetraedrické a oktaedrické sítě, kde M představuje centrální kationty tetraedrů, mezi které patří nejčastěji Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} . Písmeno N značí centrální kationty oktaedrů, mezi které mohou patřit například Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} atd. V některých fylosilikátech vystupují jako anionty oktaedrů nejen O^{2-} , ale také OH^- či F^- . Horní indexy m

a n představují záporné náboje koordinačních polyedrů, které závisí zejména na typu centrálního kationtu. Sítě polyedrů mohou být spojitě a dvojrozměrně periodické (planární fylosilikáty) nebo může v jejich struktuře dojít k narušení periodicity či jiné strukturní deformaci, pak se jedná o tzv. neplanární fylosilikáty [1].



Obr. 1: Schéma oktaedru (nahore) a tetraedru (dole) [3].

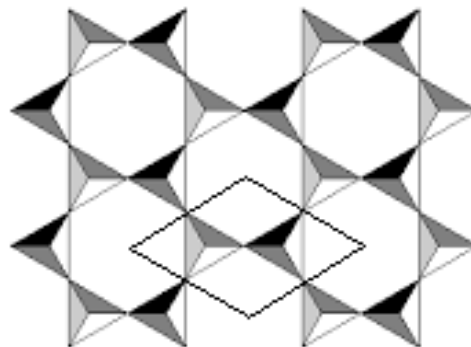
2.2.1 Planární fylosilikáty

Jak již bylo zmíněno, planární fylosilikáty obsahují spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů, které jsou vzájemně spojeny třemi vrcholy, a čtvrtý vrchol směřuje kolmo na rovinu sítě. Sítě tetraedrů jsou spojeny se sítěmi oktaedrů sdílením aniontů a vytváří tak vrstvy. Vrstvy mohou být mezi sebou spojeny systémem vodíkových vazeb, skupinami kationtů, nebo jednotlivými kationty a společně vytváří základní strukturní jednotku. Jako mezivrstvi bývá označován prostor mezi dvěma vrstvami a jako mezivrstevní materiál lze označit soubor iontů, atomů anebo jejich hydratovaných forem v tomto prostoru [1].

Tetraedrická síť

Tetraedrická síť vzniká spojením tří vrcholů tetraedrů, ve kterých se nacházejí tři tzv. bazální atomy kyslíku, přičemž čtvrtý kyslík se označuje jako vrcholový nebo apikální, jenž směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu tetraedrické sítě. Síť má v idealizovaném případě hexagonální symetrii. Vyznačený kosodélník na obr. 2 představuje poloviční hexagonální buňku tetraedrické sítě, jejíž chemické složení lze vyjádřit jako M_2O_5 . V tetraedrických sítích fylosilikátů mohou být přítomny nejen tetraedry $[SiO_4]^{4-}$, ale také $[AlO_4]^{5-}$ nebo $[FeO_4]^{5-}$. Vzhledem k relativně velkým rozdílům ve velikosti těchto tetraedrů bude substituce v tetraedrech spojena se vznikem pnutí

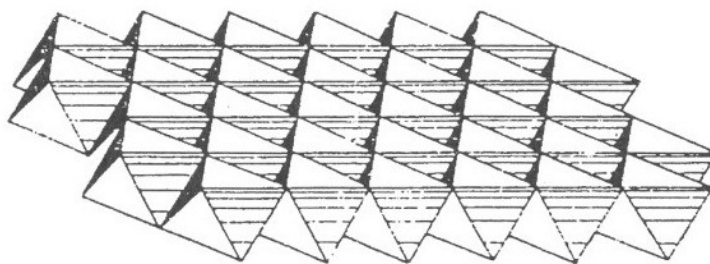
ve struktuře. Bylo pozorováno, že v silikátových strukturách nepřesahuje substituce hliníku za křemík 50 %. Na základě toho lze usuzovat, že ze dvou tetraedrů, které mají společný kyslík, musí aspoň jeden mít jako centrální kationt právě křemík. Toto pravidlo splňuje většina fylosilikátových struktur [1].



Obr. 2: Idealizovaná tetraedrická síť s vyznačenou poloviční hexagonální buňkou (upraveno) [1].

Oktaedrická síť

Druhým základním stavebním prvkem struktury fylosilikátů je síť oktaedrů $[\text{NO}_6]^{n-}$, které spolu sdílí nejen vrcholy, ale také polovinu hran. Schéma oktaedrické sítě je vyobrazeno na obr. 3. Společná hrana je vždy tvořena sousedními anionty oktaedru, z nichž jeden patří dolní aniontové trojici a druhý horní trojici. Dolní a horní aniontové trojice tvoří dvě roviny aniontů a uprostřed mezi nimi leží rovina oktaedrických kationtů. Centrální pozice oktaedrů v síti mohou být obsazeny nejen stejnými nebo různými kationty, ale mohou také zůstat neobsazené [1].



Obr. 3: Oktaedrická síť v polyedrickém zobrazení [1].

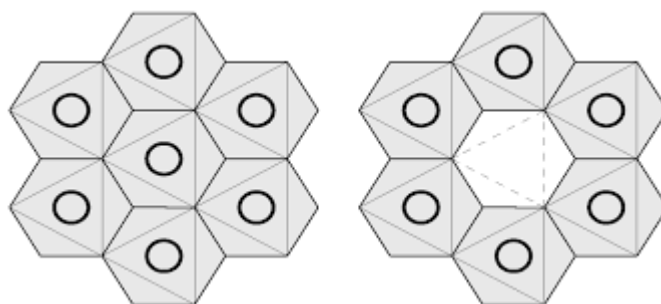
Podle způsobu obsazení centrálních pozic lze rozdělit oktaedrické sítě na tři skupiny [1]:

- *Homooktaedrické* síť, kde jsou v každé trojici sousedících oktaedrů obsazeny jejich centrální pozice stejným způsobem.
- *Mesooktaedrické* síť, kde jsou v každé trojici sousedících oktaedrů obsazeny jejich dvě centrální pozice stejným způsobem a třetí je obsazena způsobem jiným.
- *Heterooktaedrické* síť, kde jsou v každé trojici sousedních oktaedrů obsazeny jejich centrální pozice různým způsobem, a to v rámci celé sítě.

Centrální pozice oktaedrů mohou být obsazeny konkrétními kationty nebo mohou být vakantní (neobsazené). Obsazení pozic lze také vyjádřit, díky nahodilé substituci, průměrným obsazením centrálních pozic v celé síti. Takové typy oktaedrických sítí mohou však být rozlišeny jen podrobnou strukturní analýzou. Pokud jako kritérium zvolíme pouze obsazení či neobsazení centrálních pozic kationty, pak lze oktaedrické sítě rozdělit následovně [1]:

- *Trioktaedrické* síť, kde jsou všechny oktaedrické pozice obsazeny kationty.
- *Dioktaedrické* síť, kde jsou dvě ze tří oktaedrických pozic obsazeny kationty a třetí je vakantní.
- *Monooktaedrické* síť, kde jsou dvě ze tří oktaedrických pozic vakantní a třetí je obsazena kationty.

Pojem monooktaedrická síť je užíván jen velmi zřídka, na rozdíl od tri- a dioktaedrické sítě (obr. 4), a to především proto, že výskyt této sítě je zcela výjimečný.



Obr.4: Výsek idealizované trioktaedrické (vlevo) a dioktaedrické sítě (vpravo) v pohledu kolmém na roviny aniontů [1].

Vzájemná vazba tetraedrických a oktaedrických sítí

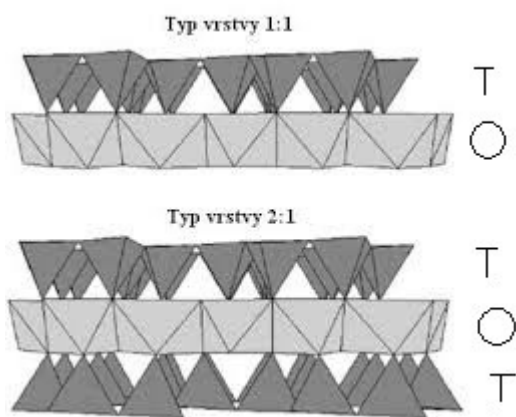
Ve strukturách fylosilikátů může obecně docházet buď ke spojení dvou tetraedrických sítí, nebo ke spojení tetraedrické a oktaedrické sítě. Mohou tak nastat tyto případy [1]:

I. Spojení dvou tetraedrických sítí realizované mezi bazálními kyslíky těchto sítí.

- Pomocí slabých van der Waalsových sil.
- Pomocí kationtů, které spolu s bazálními kyslíky vytváří koordinační polyedry a takto vzniklé vazby mají iontový charakter.
- Pomocí kationtů s hydratačními obaly a takto vzniklé vazby jsou podstatně slabší než v předchozím případě, jelikož jsou realizovány pomocí vodíkových vazeb.

II. Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů. Vazby, které takto vznikají, mají charakter polarizovaných kovalentních vazeb. Toto spojení se vyskytuje u všech fylosilikátů a díky jemu může docházet ke vzniku dvou typů strukturních jednotek (obr. 5):

- **Vrstvy 1:1**, které vznikají, má-li oktaedrická a tetraedrická síť jednu společnou rovinu kyslíkových atomů, jde tedy o spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě.
- **Vrstvy 2:1**, které vznikají, má-li oktaedrická síť a jí přilehlé tetraedrické sítě společné dvě roviny kyslíkových atomů. Jedná se tedy o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou.



Obr. 5: Znáznornění dvou typů spojení oktaedrické (O) a tetraedrické sítě (T) přes společnou rovinu kyslíkových atomů (upraveno) [2].

III. Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě a to mezi bazálními kyslíky tetraedrické sítě a rovinou aniontů OH^- sítě oktaedrické. Vodíková vazba je zprostředkovatelem tohoto spojení.

Popsané způsoby spojení sítí vytvářejí předpoklady pro klad sítí na sebe ve směru kolmém na tyto sítě, a jak již bylo zmíněno, prostor mezi vrstvami ve struktuře fylosilikátu vystavěného z jednoho nebo druhého typu vrstev je označován jako mezivrsteví. Jedna

vrstva společně s mezivrstvím vytváří základní strukturní jednotku fylosilikátu, která představuje jeho úplné složení [1].

2.2.2 Neplanární fylosilikáty

Struktury neplanárních fylosilikátů jsou stejně jako planární fylosilikáty tvořeny vrstvami 1:1 a 2:1. Tyto vrstvy jsou však modulované a dochází u nich k periodickému porušení sítí, nebo může docházet k jejich zohýbaní či svinutí až téměř do kulovité podoby [1].

2.3 Minerály skupiny serpentinu-kaolinu

Minerály této skupiny se řadí mezi planární fylosilikáty. Formy přírodního výskytu a morfologie částic minerálů této skupiny jsou značně různorodé. Hlavní příčinou různorodé morfologie částic je široká variabilita strukturního uspořádání těchto minerálů. Avšak obecně lze minerály skupiny serpentinu-kaolinu rozdělit na trioktaedrické a dioktaedrické (viz kapitola 2.2.1). Mezi hlavní zastupitele trioktaedrických minerálů serpentinu-kaolinu patří lizardit, amesit a cronstedtit, a mezi dioktaedrické pak kaolinit, dickit a nakrit [1].

Lizardit má jako dominantní oktaedrický kation Mg^{2+} , s malým podílem substituovaného Al^{3+} či Fe^{3+} . Výrazně dominujícím kationtem tetraedrů je Si^{4+} , s velmi malým podílem substituovaného Al^{3+} . Idealizované složení lizarditu, bez zmíněných substitucí, lze vyjádřit vzorcem $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Lizardit je velmi rozšířený minerál, který se většinou vyskytuje ve formě jemně zrnitých agregátů [1].

Amesit se od lizarditu odlišuje chemickým složením tetraedrické i oktaedrické sítě. Jeho dominujícími oktaedrickými kationty jsou Mg^{2+} a Al^{3+} s případným podílem substituovaného Fe^{2+} , Cr^{3+} nebo Mn^{2+} . Pro tetraedry je charakteristický vysoký podíl substituovaného Al^{3+} za Si^{4+} , a to v poměru 1:1. Idealizované složení amesitu lze vyjádřit vzorcem $(Mg_{2,0}Al_{1,0})(Si_{1,0}Al_{1,0})O_5(OH)_4$. Existuje i analog amesitu, který má Mn^{2+} vázán v oktaedrech místo Mg^{2+} , takový minerál se nazývá kellyit [1].

Cronstedtit se v přírodě vyskytuje v různých makroskopických formách (šupinky, destičky, jehlany, kužely,...) a je charakteristický svojí černou barvou. Obsahuje vysoký podíl železa, které je vázáno jak v oktaedrech, tak i tetraedrech. V oktaedrech bývá kromě

dominujícího Fe^{2+} a Fe^{3+} , také Mg^{2+} , Mn^{2+} či Al^{3+} . V tetraedrech je Fe^{3+} částečně substituováno za Si^{4+} , v dosti proměnlivém poměru, měnícím se přibližně v rozmezí od 1:1 až po 1:3. Idealizované složení cronstedtitu lze vyjádřit vzorcem $(\text{Fe}^{2+}_{2,0}\text{Fe}^{3+}_{1,0})(\text{Si}_{1,0}\text{Fe}^{3+}_{1,0})\text{O}_5(\text{OH})_4$ [1].

Druhou podskupinou minerálů serpentinu-kaolinu jsou dioktaedrické minerály. Mezi dioktaedrické 1:1 fylosilikáty patří především tři různé polytypy kaolinu: *kaolinit*, *dickit* a *nakrit*. Jde o výjimečný případ, kdy jsou jednotlivé polytypy odlišovány různými mineralogickými názvy. Zejména první z nich - kaolinit - patří k nejvýznamnějším fylosilikátům a to jak z hlediska rozšíření v přírodě, tak i z hlediska jeho průmyslového využití. Chemické složení kaolinů je poměrně stabilní a lze je vyjádřit následujícím podílem oxidů: 46,54 % SiO_2 , 39,50 % Al_2O_3 a 13,96 % H_2O , což odpovídá teoretickému vzorci $(\text{Al}_{2,0}\square_{1,0})\text{Si}_{2,0}\text{O}_5(\text{OH})_4$, kde symbol \square představuje vakanci. V přírodních vzorcích kaolinů se lze pochopitelně setkat s jistou variabilitou obsahu hlavních oxidů a jako příměsi v nich vystupují obvykle malá množství oxidů železa, titanu, draslíku a hořčíku [1].

Kromě kaolinitu, dickitu a nakritu je mezi dioktaedrické minerály skupiny serpentinu-kaolinu řazen také planární *halloysit*, jehož postavení je poněkud výjimečné, neboť jeho vláknitá forma je řazena mezi cylindrické a sferoidní neplanární fylosilikáty. Halloysit je z hlediska chemického složení podobný kaolinitu, dickitu a nakritu až na to, že má v mezivrstvích vázanu molekulární vodu. Krystalochemický vzorec jeho plně hydratované fáze bývá uváděn jako $(\text{Al}_{2,0}\square_{1,0})\text{Si}_{2,0}\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Mezivrstevní vzdálenost je pak u halloysitu závislá na stupni hydratace [1].

2.4 Kaolinit

Minerály podskupiny kaolinu vznikají zvětráváním nebo nízkoteplotní hydrotermální proměnou živcových hornin. Přepravením těchto hornin vznikají jíly, jejichž podstatnou součástí je právě kaolinit, jenž je dále rozsáhle průmyslově využíván. Kaolinit je významnou surovinou pro výrobu keramiky a porcelánu, dále také slouží k výrobě lesklého papíru. Na obr. 6 je makroskopický snímek kaolinitu a mikroskopický snímek částice kaolinitu, a v tab. 1 je stručný výčet jeho fyzikálních a chemických vlastností [1,4].



Obr. 6: Makroskopický snímek kaolinitu (vlevo) a snímek hexagonální kaolinitové částice (vpravo) pořízený rastrovacím elektronovým mikroskopem [5, 6].

Tab. 1: Chemické a fyzikální vlastnosti kaolinitu [4, 7].

Název minerálu	Kaolinit
Chemický vzorec	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Krystalická soustava	Triklinická
Tvrdost	1,5 - 2 (podle Mohsovy stupnice)
Hustota	$2,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Štěpnost	Dokonalá ve směru $\{001\}$
Barva	Bílá, šedobílá, žlutobílá
Lesk	Matný, perleťový
Další vlastnosti	Krystaly v podobě lupínků jsou průhledné až průsvitné, po dodání vody jsou plastické.

2.4.1 Začlenění kaolinitu

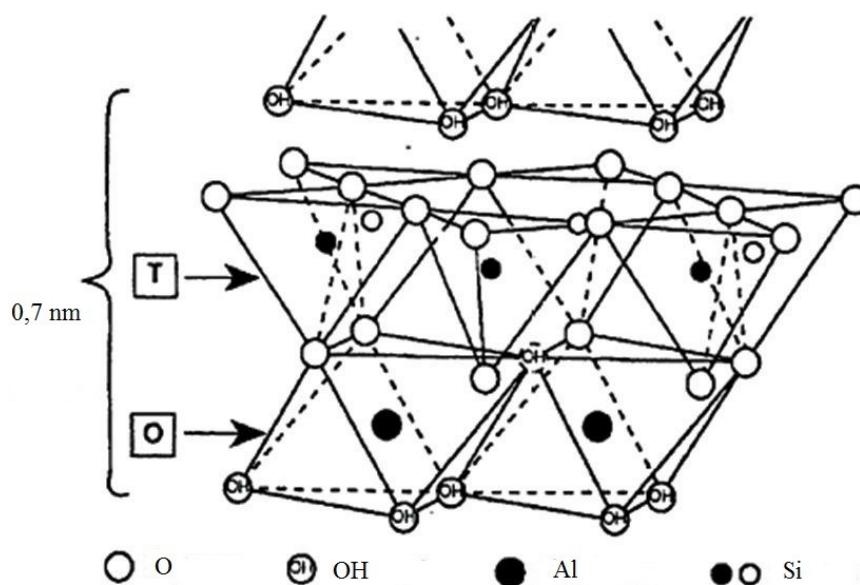
Kaolinit patří do skupiny minerálů serpentinu-kaolinu. Struktura fylosilikátů patřící do této skupiny je složena z vrstev 1:1. Spojení vrstev 1:1 je realizováno pomocí systému vodíkových vazeb. Rovina aniontů oktaedrické sítě, která sousedí s tetraedrickou sítí následující vrstvy, je u těchto fylosilikátů tvořena skupinami OH, což je právě předpoklad pro existenci mezivrstevních vodíkových vazeb O-H...O. Donorová část O-H směřuje od oktaedrické sítě k tetraedrické sítí následující 1:1 vrstvy a akceptorová část vazby H...O je pak realizována mezi vodíkovým atomem a bazálním kyslíkem této sítě [1].

2.4.2 Struktura kaolinitu

Kaolinit je 1:1 vrstevnatý dioktaedrický jílový minerál, který je tvořen jednou oktaedrickou a jednou tetraedrickou sítí (obr. 7). Chemický vzorec tohoto minerálu je $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Silikátová vrstva na síti tetraedrů je vázána s vrstvou gibbsitového typu, což je vrstva tvořená sítí oktaedrů s centrálním kationtem hliníku, vázaným se čtyřmi hydroxylovými skupinami OH^- a dvěma atomy kyslíku. Vazba mezi silikátovou a gibbsitovou vrstvou je realizována vodíkovými vazbami, a proto je relativně slabá, což způsobuje štěpnost a měkkost tohoto minerálu. Oktaedrická a tetraedrická síť společně vytvářejí vrstvu o tloušťce 0,7 nm s triklinickou krystalizační symetrií. Velikost krystalů se v obvyklých případech pohybuje v rozmezí několika setin nanometru a jejich tvar zpravidla vykazuje pravidelnou hexagonální symetrii [1, 2, 4, 7].

Přeměna kaolinitu vlivem zahřívání

Dehydroxylace kaolinitu je považována za jednu z nejdůležitějších reakcí v keramickém průmyslu. Při dehydroxylaci dochází ve struktuře kaolinitu k uvolnění a reakci dvou OH skupin za vzniku vody. Molekuly vody unikají z mezivrstev při teplotách od 20 do 200 °C. Dehydroxylace probíhá v rozsahu teplot 450-700 °C a dochází k výrazné strukturní přeměně kaolinitu na metakaolinit. Po dehydroxylaci zanikne periodičnost uložení vrstev ve směru kolmém na bazální roviny. Rychlost dehydroxylace je závislá na původní struktuře kaolinitu, na výskytu strukturních poruch a na velikosti částic. Kaolinity s dobře uspořádanou strukturou podléhají dehydroxylaci při vyšších teplotách [2].

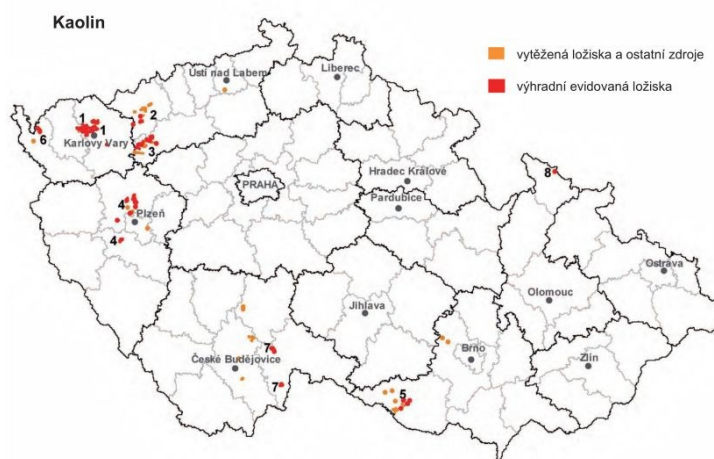


Obr. 7: Schéma struktury kaolinitu, T - tetraedrická síť, O - oktaedrická síť (upraveno) [8].

2.4.3 Výskyt kaolinitu

Již bylo zmíněno, že kaolinit je hlavní složkou kaolínu a vzniká zvětřováním živcových hornin. Kaolinit má v různých kaolínových ložiscích různě uspořádanou strukturu a velikost částic. Kaolinit bývá doprovázen podstatně menším množstvím illitu a montmorillonitu. Společně s kaolinitem se často vyskytuje i halloysit [1].

Mezi nejvýznamnější ložiska kaolínu v České republice (obr. 8) patří oblast Sokolovská pánev na Karlovarsku, Kadaňsko, Podbořansko, Plzeňská pánev či Znojemsko [1].



Obr. 8: Lokality těžby kaolínu v České republice [9].

Mezi významné světové lokality těžby kaolínu patří Spojené státy americké (Kalifornie, Jižní Karolina, Georgia), Spojené království, Rusko, Německo, Kolumbie, Brazílie, Čína a další. Kaolinit dostal své jméno právě podle lokality Kao-Ling v Číně [1].

2.4.4 Využití kaolinitu

Kaolinit je hlavní složkou průmyslově využívané horniny s názvem kaolín. Kaolín je bílá nebo světlá, kaolinitem bohatá jílová hornina, která je vhodná v surovém stavu nebo po úpravě k použití na výrobu porcelánu, keramiky, papíru, žáruvzdorných materiálů, gumy, keramických a skleněných vláken, PVC plastů (polyvinylchlorid) aj. Použití kaolínu vychází tedy z jeho bílé barvy, jemného zrna, snadné dispergovatelnosti, chemické inertnosti, nízké abraze a především nízké ceny [1, 10].

Kaolín určený ke zpracování žíháním (např. v keramice) musí obsahovat co nejvíce Al_2O_3 a co nejméně taviv K_2O či Na_2O . Bělost je určujícím faktorem při použití kaolínu

bez tepelného zpracování, např. na výrobu papíru, kde se vyžaduje nízký obsah jemného křemene, který svou abrazí způsobuje rychlé opotřebování papírenských výrobních zařízení. Gumárenský kaolín nesmí obsahovat více než 0,002 % Mn, 0,001 % Cu a 0,15 % Fe. Kaolín na výrobu šamotu musí mít žáruvzdornost minimálně 1730 °C [1].

Vedle kaolinitu se v surovém kaolínu nachází také křemen, slídy, draselné živce, a z jílových minerálů illit i montmorillonit a další minerály. Hrubě krystalický (nad 0,005 mm) a dobře krystalovaný (uspořádaný) kaolinit způsobuje nízkou plasticitu a není použitelný pro keramické výrobky vytvářené litím. Jemný krystalický kaolinit (pod 0,001 mm), se středním stupněm uspořádanosti je vysoce plastický a má dobré licí vlastnosti. Kaolinitické jíly se dělí podle technologických vlastností a použitelnosti v různých odvětvích průmyslu na [1]:

- *Pórovinové a bělninové jíly* vhodné pro ušlechtilou keramickou výrobu se zvláštním důrazem na bílou nebo světlou vypalovací barvu při teplotě 1250-1300 °C. Jednotlivé výrobky se liší teplotou výpalu.
- *Žáruvzdorné jíly a jílovce* vhodné pro výpal ostřiv pro výrobu žáruvzdorného šamotového zboží.
- *Žáruvzdorné jíly a jílovce* vhodné jako plastická tmelící složka při výrobě žáruvzdorných šamotových výrobků, nebo jako komponent v dalších oborech keramické výroby. Používají se na výrobu cihel na šamotové (bazické) vyzdívky vysokých a jiných metalurgických, cementářských a vápenických pecí. Šamot se vyrábí z rozdrčeného, v kusech vypáleného jílu, jenž je tmelen vazným žáruvzdorným jílem, zformovaným v žádaný tvar a znovu vypálený. Tím se podstatně sníží smrštění pálením, k němuž by v provozních podmínkách došlo u cihel zhotovených jen z jílu bez ostřiva z vypáleného jílu.
- *Kameninové a dlaždicové jíly* vhodné pro výrobu slinutých keramických výrobků, které se slinují při teplotách pod 1280 °C.

2.4.5 Kaolinit jako matrice pro ukotvení nanočástic

Již bylo naznačeno, že významným problémem jsou nechtěné nanočástice vznikající spalovacími procesy, průmyslovou exhalací či automobilovou dopravou. Stejně tak z materiálů, které již obsahují nanočástice, může docházet k jejich uvolňování, pokud nejsou dostatečně navázány. Tyto nechtěné a nekontrolované nanočástice představují riziko jak pro životní prostředí, tak i pro člověka. Nanočástice jsou tak malé, že dokážou

proniknout i do samotných buněk živých organismů, a tak neblaze ovlivnit chod buňky. Únikům nanočástic z materiálů se proto musí zamezit. Nejjednodušším řešením této problematiky je nechat konkrétní nanočástice adsorbovat na povrch vhodného nosiče a ukotvit je. Ukotvení nanočástic na krystalický substrát umožňuje jejich jednoduchou manipulaci. Ukázalo se, že výborným substrátem pro ukotvení nanočástic oxidů kovů je právě kaolinit, jenž je levný a snadno dostupný přírodní materiál. Navíc nedochází k téměř žádnému utlumení původních vlastností ukotvených částic. Proto výsledný nanokompozit kombinuje vlastnosti matrice i nanočástic, které jsou ukotveny na jeho povrchu [11].

2.5 Oxid zinečnatý

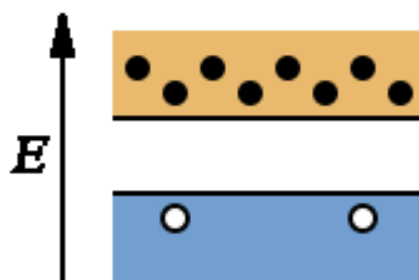
V rámci problematiky mezinárodního projektu H2020 MG3.1 LOWBRASYS (a low environmental impact brake system) se syntetizované nanočástice oxidu zinečnatého ukotvily na kaolinitové matrici. Výsledný nanokompozit byl zalisován, spolu s ostatními vstupními komponenty, do brzdové destičky. Následoval test brzdných vlastností destičky s přídavkem i bez přídavku kompozitu kaolinit/ZnO (KAZN) a jejich porovnání. Účelem bylo ověřit, zda je tento kompozit vhodným přídavkem do frikčních materiálů pro brzdová obložení automobilů.

Oxid zinečnatý je anorganická sloučenina s chemickým vzorcem ZnO (obr. 9). Čistý ZnO je bílý prášek, ale v přírodě se vyskytuje jako relativně vzácný minerál zinkit, který obvykle obsahuje hořečnaté příměsi, které způsobují jeho nažloutlou až načervenalou barvu. Oxid zinečnatý je amfoterní oxid, což znamená, že se rozpouští v kyselinách i zásadách. Ve vodě je však téměř nerozpustný. Průmyslově se vyrábí zhruba 100 000 tun oxidu zinečnatého ročně. Většina tohoto množství se vyrábí nepřímým procesem, kdy se kovový zinek nechá roztavit a vypařovat při asi 1000 °C. Vzniklé páry reagují se vzdušným kyslíkem za vzniku ZnO, který je doprovázen poklesem teploty a jasnou luminiscencí. Laboratorně se oxid zinečnatý připravuje nejčastěji termickým rozkladem hydroxidu zinečnatého, uhličitanu zinečnatého nebo dusičnanu zinečnatého. ZnO je relativně měkký materiál s hodnotou 4,5 na Mohsově stupnici [12].



Obr. 9: Práškový oxid zinečnatý [12].

Oxid zinečnatý je polovodič, který má za pokojové teploty relativně široký zakázaný pás s hodnotou přibližně 3,3 eV (elektronvolt). Šířka zakázaného pásu může být dále zvětšována až na cca 4 eV za pomoci příměsi oxidu hořečnatého. Vodivost ZnO se jako u ostatních polovodičů odvíjí od teploty. ZnO má charakter polovodiče typu N. Při dopování ZnO hliníkem, galiem nebo indiem vzniká již kontrolovatelný polovodič typu N. V polovodiči typu N (negative) jsou majoritními nositeli elektrického náboje elektrony a minoritními díry. V polovodičích typu N je Fermiho hladina větší než u vlastního polovodiče a nachází se blíže k vodivostnímu pásu. Na obr. 10 je znázorněna pásová struktura polovodiče typu N. Černé tečky představují majoritní nosiče elektrického proudu - elektrony, které se nachází ve vodivostním pásu. Ve valenčním pásu se nacházejí minoritní díry [12].



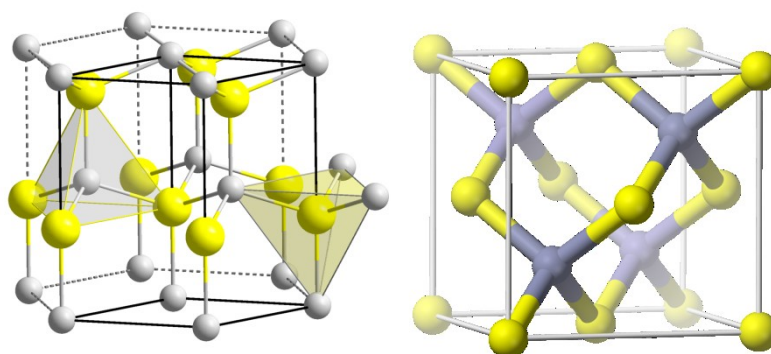
Obr. 10: Pásová struktura polovodiče typu N, E označuje energii [13].

Vysoká tepelná kapacita, nízká teplotní roztažnost a vysoký bod tání oxidu zinečnatého z něj vytváří vhodný materiál pro keramický průmysl. ZnO je součástí gumárenských směsí, které se používají při vulkanizaci kaučuku na pryž. Uplatnění nachází i ve sklářském průmyslu při výrobě speciálních chemicky odolných skel, glazur a emailů. Používá se také jako netoxický bílý pigment při výrobě barviv známých jako zinková běloba [12, 14].

2.5.1 Krystalová struktura oxidu zinečnatého

Molekula oxidu zinečnatého je tvořena zinkem $_{30}\text{Zn}$ a kyslíkem $_8\text{O}$ spojených polární kovalentní vazbou. Elektronová konfigurace zinku je $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ a elektronová konfigurace kyslíku je $[\text{He}]2s^22p^4$. Zinek má d orbital kompletně zaplněný elektrony, a proto se také neúčastní vazebných interakcí. Kyslíku naopak dva elektrony chybí do zaplnění orbitalu p . Zinek má v molekule ZnO oxidační stupeň $+II$, což je také jeho jediným oxidačním stavem. Pro Zn^{+II} je charakteristická tetraedrická geometrie, která je způsobená sp^3 hybridizací orbitalů. Hybridizací sp^3 vznikají čtyři ekvivalentní orbitály směřující do vrcholů tetraedru. Každý zinečnatý ion pak má kolem sebe čtyři kyslíkové anionty v tetraedrickém uspořádání [14].

Oxid zinečnatý krystalizuje ve dvou hlavních formách, hexagonální (wurtzitové) a kubické (sfaleritové). Obě tyto krystalografické modifikace vykazují tetraedrickou koordinaci (obr.11). Wurtzitová struktura je stabilnější, a proto hojnější. Obě krystalické formy nemají inverzní symetrii, což znamená, že se krystal po zrcadlení z bodu nezobrazí sám na sebe. Tato a další vlastnosti symetrie krystalové mřížky způsobují piezoelektrické a pyroelektrické vlastnosti oxidu zinečnatého. Piezoelektrický jev se projevuje tak, že když je krystal mechanicky namáhán, začíná se v něm akumulovat elektrický náboj. Zatímco pyroelektrický jev je schopnost materiálu generovat dočasné elektrické napětí v důsledku jeho zahřívání nebo ochlazování. Změna teploty lehce pozmění polohu atomů v krystalové mřížce, a tím se změní i celková polarizace krystalu. Tato změna polarizace způsobí tvorbu elektrického napětí v krystalu [12, 15, 16].



Obr. 11: Tetraedrické uspořádání hexagonální wurtzitové (vlevo) a kubické sfaleritové modifikace (vpravo) [12].

2.5.2 Aplikace oxidu zinečnatého

Přibližně 50 až 60 % veškerého ZnO se využívá v gumárenském průmyslu. Oxid zinečnatý se používá, společně s kyselinou stearovou, při vulkanizaci kaučuku na pryž. Další nezanedbatelná část oxidu zinečnatého se spotřebovává v keramickém průmyslu. Vysoká tepelná kapacita, tepelná vodivost, stabilita a relativně malá teplotní roztažnost ZnO z něj vytváří dobrý materiál pro keramickou produkci [12].

ZnO se využívá i při úpravě zejména kovových povrchů, kde slouží jako ochrana proti korozi. Intenzivním dopováním oxidu zinečnatého prvky III.A skupiny (Al, Ga, In) lze získat materiál s vysokou průhledností a elektrickou vodivostí. Takový materiál se používá při výrobě IR (infrared) oken. IR Okna ošetřená vrstvou ZnO:Al propustí viditelnou část světla, ale odrazí infračervené záření (teplo). Teplo pak může být odraženo buď zpět do místnosti (úspora energie), nebo opačným směrem (tepelná izolace). Díky těmto vlastnostem se také využívá v opalovacích krémech a olejích jako ochrana proti nebezpečnému UV záření [12].

Oxid zinečnatý je také součástí cigaretových filtrů. Cigaretový filtr, impregnovaný oxidem zinečnatým a oxidem železnatým, odstraňuje významné množství kyanovodíku a sulfanu z tabákového kouře, aniž by ovlivňoval jeho chuť. ZnO bývá dále přidáván do různých potravin jako zdroj zinku, jež je pro naše tělo důležitý [12].

Dalším zajímavým využitím oxidu zinečnatého je použití jeho ochuzeného izotopu ^{64}Zn v jaderném tlakovodním reaktoru. Zde opět slouží jako ochrana proti korozi [12].

2.5.3 Fotokatalytické vlastnosti oxidu zinečnatého

Oxid zinečnatý je cenově dostupný polovodič s energií zakázaného pásu přibližně 3,3 eV. Energie zakázaného pásu určuje minimální množství energie potřebné k přeskoku elektronu z valenčního do vodivostního pásu. Z toho vyplývá, že ZnO pohlcuje ultrafialové záření o vlnové délce kratší než 368 nm. Fotokatalytický oxid zinečnatý je účinný proti mikroorganismům, a proto se často využívají jako antibakteriální prostředek. Nátěry s obsahem nanočástic ZnO slouží jako biocidní ochrana materiálů před působením plísní a řas. U těchto nátěrů je také možné pozorovat samočisticí efekt [17, 18].

Fotokatalytický účinek oxidu zinečnatého je ovlivněn velikostí, tvarem a měrným povrchem částic. Pro docílení vysokého katalytického účinku je zapotřebí, aby částice byly co nejmenší a jejich povrch co možná největší. Materiál se zmíněnými vlastnostmi je pak

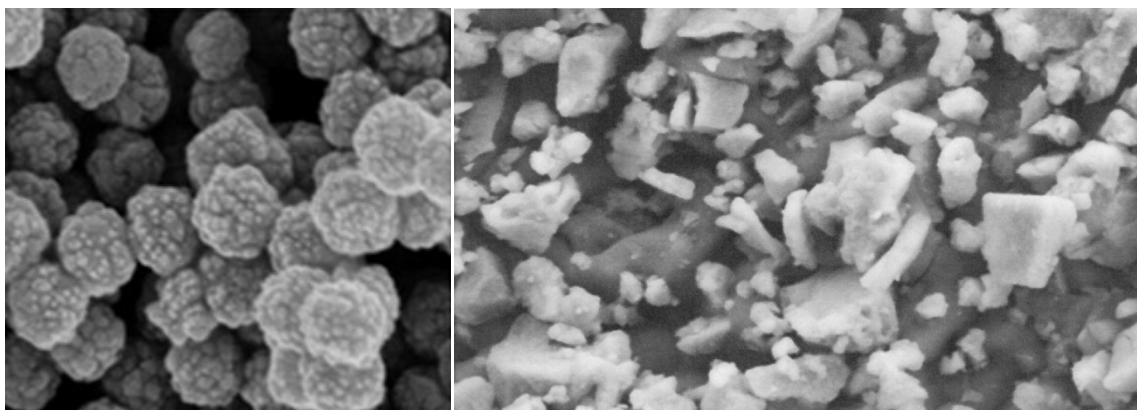
vysoce reaktivní. Nanočástice ZnO jsou dodávány v různé kvalitě, buď ve formě prášku o vysoké čistotě a často s povrchovou úpravou, nebo ve formě suspenzí. Velikost nanočástic ZnO je nejčastěji v rozmezí 10-90 nm. Jejich antibakteriální účinky jsou založeny na průniku iontů přes stěny buněk a narušení jejich látkové výměny [17, 18].

Částice oxidu zinečnatého mohou být syntetizovány v rozličných morfologiích v závislosti na postupu jejich přípravy. Velice slibný a všestranný způsob přípravy jednodimenzionálních částic ZnO jsou hydrotermální syntézy. Tvar a velikost částic může být kontrolován změnou koncentrace prekursorů v roztoku, změnou pH či změnou teploty syntézy. Chemická depozice par, elektrodpozice a sol-gel syntéza jsou dalšími běžnými metodami syntézy částic ZnO [12].

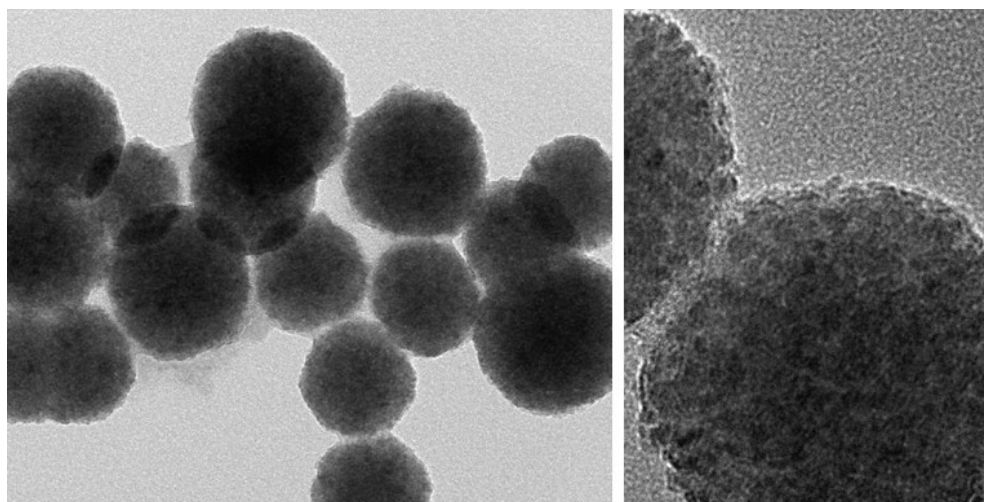
2.6 Sulfid zinečnatý

Tato kapitola je věnována výhradně literární rešerši na téma přípravy a charakterizace nanočástic sulfidu zinečnatého v části první a nanokompozitu typu ZnS/jílový minerál v části druhé. Rešerše zahrnuje pouze syntézu čistých nedopovaných nanočástic ZnS.

Část první: Nanočástice sulfidu zinečnatého lze připravit různými metodami a z různých prekursorů. Mezi nejpoužívanější prekursor pro přípravu ZnS nanočástic patří octan zinečnatý + thioacetamid [19-25, 40, 41], octan zinečnatý + sulfid sodný [26, 27], dusičnan zinečnatý + thioacetamid [28], chlorid zinečnatý + thioacetamid [29], dusičnan zinečnatý + thiomočovina [30], dusičnan zinečnatý + sulfid sodný [31-33], síran zinečnatý + sulfid sodný [34], oxid zinečnatý + sulfid sodný [35], chlorid zinečnatý + sulfid sodný [36, 37] a síran zinečnatý + thiomočovina [38, 39]. Prekursor mohou být součástí hydrotermální syntézy [28, 31, 34, 38-40], precipitační metody [26, 32, 35, 37], metody využívající mikrovlnného záření [20, 24, 25, 28, 40], sonochemické metody [22], mechano-chemické syntézy [19, 21, 27], hydrolýzy [30] či mikroemulzní techniky [31]. Je zřejmé, že takovéto množství možností má za následek vznik různých tvarů a velikostí nanočástic sulfidu zinečnatého. Na obrázcích 12 a 13 jsou uvedené některé příklady morfologie nanočástic ZnS.



Obr. 12: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) nanočástic ZnS.
Vlevo: pravidelné sférické nanočástice ZnS připravené hydrotermální metodou [28].
Vpravo: nepravidelné nesférické nanočástice ZnS připravené precipitační metodou [37].



Obr. 13: Snímky z transmisního elektronového mikroskopu (TEM) porézního nanosférického ZnS připraveného chemickou depozicí v roztoku [39].

Nanočástice sulfidu zinečnatého mají významné elektrické a optické vlastnosti, které jsou oproti makroskopickým částicím unikátní. Nanostrukturovaný ZnS má vysoký index lomu a dobrou průhlednost, a proto je využíván při výrobě solárních článků, optických senzorů, laserů, infračervených oken, fotoluminiscenčních a elektroluminiscenčních zařízení, fotokatalyzátorů, diod či displejů. Nanočástice sulfidu zinečnatého mohou sloužit také jako chemické detektory [33, 41].

ZnS, společně se ZnO, je jedním z nejvýznamnějších polovodičů II.B-IV.A skupiny. Sulfid zinečnatý krystalizuje za normálních podmínek v kubické sfaleritové formě. Při teplotě 1020 °C dochází k přeměně na hexagonální wurtzitovou modifikaci. Energie zakázaného pásu kubické modifikace ZnS se pohybuje mezi 3,3-3,7 eV, zatímco

u hexagonální modifikace se tato hodnota pohybuje mezi 3,7-3,9 eV. V obou případech se jedná o velice široký zakázaný pás. Proto se fotokatalytické vlastnosti ZnS neprojevují při osvětlení viditelným spektrem světla, ale až při vystavení světlu o nižší vlnové délce (vyšší energie). Sulfid zinečnatý je tedy vynikajícím fotokatalyzátorem pro kratší vlnové délky světla (UV). Fotokatalytické procesy se jeví jako výborný způsob odstraňování nečistot z přírodního prostředí. Fotokatalytická oxidace organických a biologických molekul je jednou z nejúčinnějších metod pro zmírnění znečištění veškerých vodních medií. Fotokatalýza je proces založený na párech elektron-díra, které vznikají v polovodičových materiálech. Pokud polovodič pohltí foton o energii stejné nebo vyšší, než je energie jeho zakázaného pásu, pak dochází k přeskokům elektronů z valenčního do vodivostního pásu. Po excitování elektronu zůstane ve valenčním pásu díra. Páry elektron-díra způsobují tvorbu volných radikálů, které dokážou rozložit sloučeniny adsorbované na povrchu katalyzátoru. Fotokatalytické vlastnosti polovodičů přímo závisí na krystalové struktuře a na velikosti a povrchu částic. Redoxní potenciál závisí nejvíce na specifickém povrchu materiálu. Proto je při syntéze nanočástic ZnS důležitá vysoká hodnota poměru velikosti povrchu k objemu. Velký specifický povrch zajišťuje vysokou chemickou reaktivitu a fotokatalytickou aktivitu [25, 33, 38].

Část druhá: Tato část je věnována syntéze nanokompozitu ZnS/jílový minerál. Jediný jílový minerál uvedený v odborné literatuře, který odpovídal zadání literární rešerše, byl montmorillonit (MMT). Příprava a charakterizace nanočástic ZnS ukotvených na montmorillonitu byla popsána právě autory z Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava již v roce 2010 [42]. Nanočástice ZnS autoři syntetizovali smícháním vodných roztoků sulfidu sodného a octanu zinečnatého v molárním poměru Zn:S = 1:1,5 za přítomnosti cetyltrimethylamonium bromidu (CTAB). CTAB sloužil jako stabilizátor ZnS nanočástic a jako inhibitor jejich růstu. K takto připravené směsi byl následně přidán MMT. Reakce probíhala po dobu 24 hodin. Výsledkem byl kompozit složený z montmorillonitové matrice a nanočástic ZnS adsorbovaných na povrchu matrice. Testování fotokatalytické aktivity nanokompozitu MMT/ZnS bylo předmětem této i dalších prací [42-44]. Měřena byla účinnost fotokatalytické redukce oxidu uhličitého v porovnání s komerčním katalyzátorem oxidem titaničitým. Účinnost nanokompozitu MMT/ZnS byla až šestkrát větší. Autoři se také snažili zvýšit množství adsorbovaného ZnS na povrch MMT, za účelem zdokonalení jeho fotokatalytických vlastností [44]. Jejich hypotéza se však nepotvrdila a větší množství částic ZnS začalo tvořit velké aglomeráty.

2.7 Kompozitní materiály

Kompozitní materiály jsou složeny ze dvou nebo více chemicky odlišných složek (fází). Tvrdší, tužší a pevnější nespojitá složka se nazývá výztuž (disperze), spojitá a obvykle poddajnější složka, která zastává funkci pojiva výztuže, se nazývá se matrice. Kompozitní materiály mohou obsahovat vyztužující fáze různých tvarů a rozměrů. Důležitou vlastností všech kompozitních materiálů je synergický efekt založený na kombinaci vlastností všech fází, které jsou v kompozitu přítomny [45].

Dělení kompozitních materiálů podle rozměru výztuže [45]:

- Makrokompozitní materiály - výztuže se pohybují v rozměrech milimetrů a větších, využití ve stavebnictví (železobeton).
- Mikrokompozitní materiály - rozměry výztuží jsou řádově jednotky až stovky mikrometrů.
- Nanokompozitní materiály - výztuž má nanometrické měřítko (10^{-9} metrů).

Dělení kompozitních materiálů podle tvaru výztuže [45]:

- Vláknové kompozity

Vlákna jsou vždy mnohem pevnější než stejné materiály v kompaktní podobě. Pevnost vláken roste se zmenšujícím se průřezem, protože přirozené defekty struktury jsou u vláken malých průměrů také malé. A navíc jsou příznivě orientované svým delším rozměrem ve směru osy vlákna. Pevnost vlákna závisí také na jeho délce. Většina vyráběných vláken má kruhový průřez o průměru od 5 do 20 μm . Menší průměry vláken se nepoužívají, protože se příliš tenká vlákna obtížně prosycují matricemi. V kompozitech jsou používána vlákna skleněná, uhlíková, polymerní, keramická či kovová.

- Částicové kompozity

Částice se přidávají do matrice obvykle kvůli zvětšení tuhosti materiálu. Částice sférického tvaru by neměly být příliš velké, aby negativně neovlivňovaly pevnost, ale ani příliš jemné, protože potom je obtížné dosáhnout jejich rovnoměrného rozptýlení. Nejvhodnější částice jsou s rozměry v rozmezí 1 až 10 μm . Nesférické částice mohou matrice nejen vyztužovat, ale také významně zpevňovat.

Hlavní úlohou matrice je spojovat vyztužující fázi a chránit ji před vlivy okolí. Funkci pojiva by si matrice měla udržet i po prvních poruchách vláknové výztuže. Mezní poměrné prodloužení matrice při tahovém namáhání by mělo být větší než mezní prodloužení vláken. Tento požadavek však splňují pouze polymerní a kovové matrice. Keramické,

skelné, sklokeramické a uhlíkové matrice mají mezní prodloužení při lomu menší než vlákna [45].

2.7.1 Frikční kompozity

Nepřeberné množství kombinací jednotlivých fází kompozitních materiálů skýtá stejně tak velké množství jejich vlastností a využití. Jednou z těchto aplikací je právě využití kompozitních materiálů při výrobě brzdových obložení pro motorová vozidla. Brzdové obložení je součástí celého brzdného systému, jehož funkcí je snížení rychlosti či úplné zastavení vozidla. Vozidlo je zastaveno působením tření, které při brzdění vzniká mezi brzdovými destičkami a brzdovým kotoučem, který se otáčí zároveň s kolem vozidla. Kompozitní materiály, které mají za úkol korigovat pohyb těles s využitím tření, jsou frikční kompozity. Mezi hlavní požadavky na frikční kompozity pro brzdová obložení patří přiměřená hodnota frikčního koeficientu páru brzdová destička – brzdový kotouč, vysoká otěruvzdornost a stabilita frikčního koeficientu při zvýšených teplotách. Dalšími požadavky pak mohou být bezhlučný provoz, nízké náklady na výrobu a také šetrnost k životnímu prostředí [46, 47].

Frikční kompozity lze rozdělit do několika skupin [46, 47]:

- Semi-metalické frikční kompozity, obsahují více než 50 % kovové složky.
- Frikční kompozity s nízkým obsahem kovů, obsah kovové složky je u tohoto kompozitu v rozmezí 5 – 15 %.
- Bezazbestové frikční kompozity, obsah kovové složky je u tohoto typu kompozitu do 5 %.
- Bezazbestové frikční kompozity bez obsahu kovové složky.

Frikční kompozity na bázi sintrovaných kovů nacházejí široké uplatnění jako brzdová obložení motocyklů, keramické kompozitní materiály a kompozity typu "uhlík/uhlík" nacházejí uplatnění v případě závodních automobilů a brzdových obložení letadel [46, 47].

Frikční kompozity pro brzdová obložení osobních automobilů se běžně skládají z více než desítky komponent. Tyto materiály lze podle jejich převažující funkce rozdělit do následujících skupin: abraziva, funkční plniva, plniva a pojiva. Vhodnou kombinací složek ze skupiny abraziv a funkčních plniv lze významně ovlivnit hodnotu frikčního koeficientu a míru otěruvzdornosti [46, 47].

Mezi nejznámější abraziva patří zirkon $ZrSiO_4$, korund Al_2O_3 a karbid křemíku SiC . Kromě vysoké hodnoty frikčního koeficientu abraziva zajišťují jeho stabilitu při vysokých

teplotách. Náhlý pokles frikčních vlastností při zvýšených teplotách je označován jako tzv. "fade" jev. Další funkcí abraziv je odstraňování teplem degradovaného materiálu, který vzniká na povrchu brzdové destičky v průběhu brzdění [46, 47].

Funkční plniva mají za úkol jednak vyplnit objem kompozitu, ale zároveň i přispět k některé z požadovaných vlastností. Typickým příkladem funkčních plniv jsou tuhá maziva (grafit), stibnit Sb_2S_3 a sulfid molybdeničitý MoS_2 . Jejich přítomnost sice ve většině případů snižuje hodnotu frikčního koeficientu, ale bez jejich přítomnosti by byl průběh vlastního brzdění provázen vibracemi brzdového pedálu. Dalším příkladem funkčních plniv jsou různé typy organických, anorganických nekovových či kovových vláken, jejichž funkce spočívá ve zpevnění výsledného frikčního kompozitu [46, 47].

Plniva mají za úkol zejména vyplnit prostor vyrobeného vzorku a mezi nejznámější plniva patří baryt BaSO_4 , uhličitán vápenatý CaCO_3 , kaolin nebo slída. Další významná plniva jsou kovové složky ve formě různě velkých kovových zrn jako například měděný, zinkový nebo hliníkový prach [46, 47].

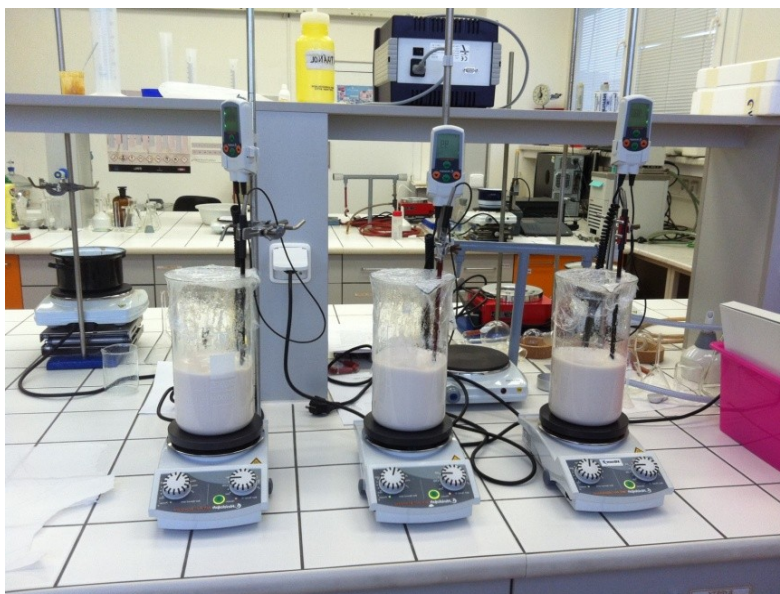
Pojiva patří, vzhledem k jejich množství ve frikčním kompozitu, k majoritním složkám a rovněž se významně podílejí na jeho frikčních vlastnostech. Nejběžnějšími typy pojiv u bezazbestových frikčních kompozitů jsou fenolformaldehydové pryskyřice. Kromě výběru vhodných složek je důležitá jejich důkladná homogenizace a postup následného tepelně mechanického zpracování homogenizované směsi. Mechanické zpracování zahrnuje nejčastěji lisování za tepla a následný ohřev, kdy dojde k finálnímu zesíťování pryskyřice [46, 47].

Při volbě vstupních složek pro výrobu brzdových obložení je snaha použít pokud možno ekologicky šetrné materiály, což ale nezaručuje, že výsledný produkt bude ekologicky šetrný. V průběhu brzdění dochází v místě styku frikčního kompozitu a litinového disku k nárůstu teploty, přičemž lokálně může dojít k ohřátí i na teploty okolo 1000 °C. Vysoká teplota a tlak, který je v místě styku brzdové destičky a kotouče mají za následek průběh tzv. tribochemických reakcí, tj. reakcí které vznikají v průběhu tření. Výsledkem těchto tribochemických reakcí jsou nové chemické látky odlišného složení od původních vstupních složek. Typickými tribochemickými reakcemi je tepelná degradace fenolické pryskyřice, oxidace kovových složek, vznik slitin v případě brzdového obložení s obsahem kovových složek [46, 47].

3 Experimentální část práce

3.1 Příprava vzorků kaolinit/ZnO

Kapitola se věnuje laboratornímu postupu přípravy vzorku kaolinit/ZnO (KAZN). Vzorek KAZN byl připraven hydrotermální syntézou (obr. 14). V rámci mezinárodního projektu H2020 MG3.1 LOWBRASYS (a low enviromental impact brake system) bylo nutné připravit pět kilogramů tohoto kompozitu, což je za laboratorních podmínek značně náročné. Pro využití připraveného materiálu KAZN ve frikčním kompozitu byla navíc požadována jeho kalcinovaná forma.



Obr. 14: Pracovní prostředí při přípravě kompozitu KAZN.

Pro syntézu vzorku kaolinit/ZnO byly použity následující výchozí látky: chlorid zinečnatý (bezvodý, čistý, firma Lach-Ner, s.r.o., Česká republika), hydroxid sodný (98 %, firma MACH CHEMIKÁLIE s.r.o., Česká republika) a kaolinit KKAF (LB MINERALS, Česká republika).

Byl připraven 1 M vodný roztok chloridu zinečnatého a 5 M vodný roztok hydroxidu sodného. Takto připravené roztoky byly vpraveny do reakční směsi, která se dále míchala po dobu 30 minut, při teplotě 35 °C. Následně bylo do suspenze přidáno patřičné množství kaolinitu. Po přidání kaolinitu se zvýšila intenzita míchání a teplota reakční směsi se zvýšila na 100 °C. Hydrotermální syntéza probíhala po dobu pěti hodin. Poměr výchozích reaktantů byl zvolen tak, aby výsledný obsah oxidu zinečnatého v připraveném kompozitu představoval 50 hmotnostních procent. Po uplynutí této doby se vzorek nechal při pokojové teplotě vychladnout a následně dekantovat. Výsledný kompozit byl sušen

při 105 °C po dobu 24 hodin. Výše uvedeným laboratorním postupem byl získán nanokompozit s označením KAZN15, kde 1 je teplota sušení (kompozit byl vysušen při teplotě 105 °C) a 5 je výsledný obsah oxidu zinečnatého v připraveném vzorku (tzn. 50 hmotnostních procent).

Připravený kompozit KAZN15 byl kalcinován při teplotě 600 °C po dobu jedné hodiny. Kalcinačním procesem byl získán vzorek s označením KAZN65, kde 6 je teplota kalcinace (tzn. 600 °C) a 5 je obsah oxidu zinečnatého v připraveném kompozitu (tzn. 50 hmotnostních procent).

3.2 Charakterizace vzorků kaolinit/ZnO

V následující kapitole jsou uvedeny metody pro charakterizaci připravených nanokompozitů. Obsah oxidu zinečnatého v kompozitu byl určen pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie (XRFS). Struktura, fázové složení a velikost krystalitů byla vyhodnocena pomocí rentgenové práškové difrakční analýzy (XRPD). Pro určení kvality syntetizovaných kompozitů byla testována jejich fotokatalytická aktivita (FA) vůči organickému barvivu Acid Oranž 7 (AO7). Úbytek barviva byl vyhodnocen spektrofotometricky. Účelem těchto metod byla nejen charakterizace připravených vzorků, ale také provedení reprodukovatelnosti postupu přípravy nanokompozitu kaolinit/ZnO, s ohledem na výtěžnost oxidu zinečnatého během reakce. Z důvodu přípravy požadovaného množství kompozitu (5 kg), což je za laboratorních podmínek značně náročné, musela být provedena reprodukovatelnost optimálního postupu přípravy. Proto bylo odebráno z homogenizovaného materiálu (5 kg) vždy pět kontrolních vzorků sušeného KAZN15 (1-5) i kalcinovaného kompozitu KAZN65 (6-10). Reprodukovatelnost optimálního postupu přípravy byla určena prostřednictvím rentgenové fluorescenční spektrofotometrie (výsledný obsah ZnO), rentgenové práškové difrakční analýzy (fázová čistota, velikost krystalitu), a rovněž stanovením výsledné fotokatalytické aktivity.

3.2.1 Rentgenová fluorescenční spektrofotometrie

Ke stanovení výsledného obsahu oxidu zinečnatého v připraveném kompozitu byl použit stolní energodisperzní polarizační rentgenový fluorescenční spektrometr SPECTRO XEPOS, jehož součástí je 50 W palladiová rentgenka s koncovým okénkem. Spektrometr využívá nejmodernější SD detektor (SDD Silicon Drift Detector). Pro vyhodnocení byl použit software SW X-LAB Pro.

3.2.2 Rentgenová prášková difrakční analýza

Práškové difrakční záznamy sušeného KAZN15 (1-5) a kalcinovaného KAZN65 (6-10) kompozitu byly pořízeny pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Bruker AXS). Přístroj je vybaven pozičně citlivým detektorem Vantec a generátorem Krystalloflex K780. Jako zdroj rentgenového záření byla použita kobaltová lampa CoK_α ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$). Pro identifikaci přítomných fází byla použita databáze PDF-2 Release 2014 (International Centre for Diffraction Data).

3.2.3 Metoda pro stanovení fotokatalytické aktivity

Fotokatalytická aktivita kompozitů byla určena odbouráváním modelového organického barviva Acid Oranž 7 (AO7) o přesně definované koncentraci. AO7 vykazuje nejvyšší absorpenci při 485 nm. Toto maximum odpovídá dvojně vazbě mezi dvěma atomy dusíku (azoskupina) v molekule barviva. Tato vazba se v průběhu fotodegradačního procesu štěpí jako první za vzniku meziproduktů. Vznikající meziprodukty vykazují při ozáření světlem o vlnové délce 485 nm minimální absorpenci. Tato skutečnost umožňuje přímé měření koncentrace barviva AO7 v roztoku pomocí UV-VIS spektrofotometru [18].

Postup pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity spočíval v přípravě dvou identických vzorků o složení: 50 mg fotokatalyzátoru, 65 ml destilované vody a 5 ml Acid Oranže 7. V první fázi se oba vzorky umístily do temného prostředí po dobu jedné hodiny. Po jedné hodině se jeden ze vzorků (vzorek 1H) zfiltraval a opět umístil do temna. Současně byl druhý vzorek vystaven ultrafialovému záření po dobu další hodiny (vzorek 1H/1H). Po hodinovém osvitu UV lampou (intenzita osvětlení 2 mW/cm^2 , vlnová délka 365 nm) byl vzorek 1H/1H také zfiltrován. Následovalo měření absorbance obou roztoků pomocí UV-VIS spektrofotometru CINTRA 303 (GBC) při vlnové délce 485 nm. Fotoaktivitu nanokompozitu pak charakterizuje úbytek barviva AO7 po ozáření UV lampou, jenž je vztažen k počáteční koncentraci barviva ve vzorku 1H.

3.3 Výsledky charakterizace vzorků kaolinit/ZnO

3.3.1 Rentgenová fluorescenční spektrofotometrie

Pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie (XRFS) byl stanoven výsledný obsah oxidu zinečnatého (v hm. %) v kontrolních vzorcích sušeného nanokompozitu

KAZN15 (1-5). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. Součástí bylo také provedení reprodukovatelnosti postupu přípravy tohoto kompozitu, s ohledem na výtěžnost oxidu zinečnatého během reakce. Měření bylo provedeno polarizačním rentgenovým fluorescenčním spektrometrem SPECTRO XEPOS.

Tab. 2: Procentuální zastoupení prvků v oxidické formě v kontrolních vzorcích KAZN15 (1-5) včetně ztráty žháním (ZŽ).

Oxidy	KAZN15 (1) [hm. %]	KAZN15 (2) [hm. %]	KAZN15 (3) [hm. %]	KAZN15 (4) [hm. %]	KAZN15 (5) [hm. %]
Na ₂ O	0,032	0,039	0,050	0,030	0,043
MgO	0,210	0,155	0,162	0,176	0,191
Al ₂ O ₃	17,76	17,46	17,53	17,79	17,64
SiO ₂	23,04	22,75	22,90	23,22	23,10
P ₂ O ₅	0,018	0,039	0,039	0,021	0,026
SO ₃	0,012	0,008	0,009	0,009	0,012
K ₂ O	0,604	0,617	0,607	0,600	0,605
CaO	0,044	0,046	0,044	0,045	0,045
TiO ₂	0,426	0,446	0,441	0,436	0,434
ZnO	48,93	49,53	49,31	48,76	49,99
MnO	0,027	0,028	0,029	0,029	0,029
Fe ₂ O ₃	0,283	0,279	0,289	0,283	0,287
ZŽ	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6

Tabulka 2 ukazuje, že ve všech pěti kontrolních vzorcích se obsah oxidu zinečnatého přibližuje požadovaným 50 hmotnostním procentům. Na základě výsledku rentgenové fluorescenční spektroskopie lze tedy konstatovat, že se podařilo reprodukovatelně připravit kompozit s požadovaným výsledným obsahem ZnO (tj. 50 hmotnostních procent). Optimální postup přípravy je reprodukovatelný v laboratorním i v poloprovozním měřítku (5 kg materiálu).

3.3.2 Rentgenová prášková difrakční analýza

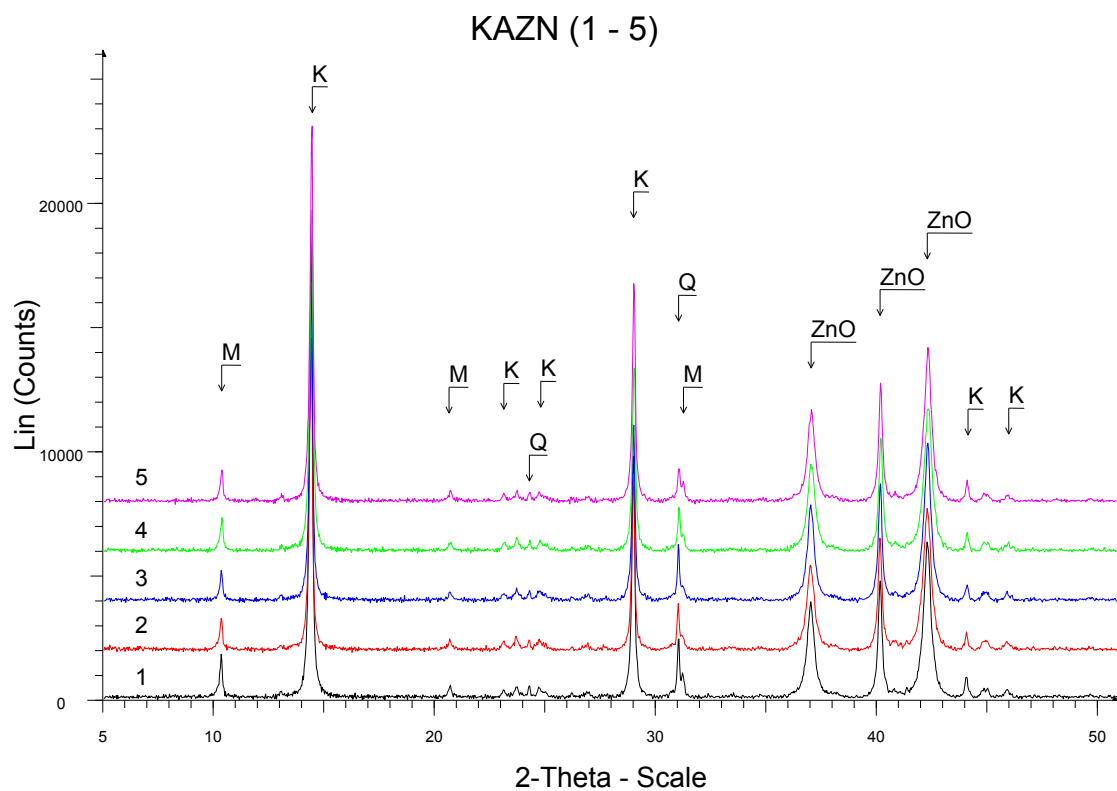
Práškové difrakční záznamy sušeného KAZN15 (1-5) a kalcinovaného KAZN65 (6-10) kompozitu byly pořízeny pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Bruker AXS).

Práškové difrakční záznamy sušeného kompozitu KAZN15 (1-5) jsou uvedeny na obrázku 15. XRPD difrakční analýza prokázala u všech připravených vzorků přítomnost kaolinitu (K, PDF číslo 58-2028), muskovitu (M, PDF číslo 58-2035), křemene (Q, PDF číslo 46-1045) a oxidu zinečnatého (ZnO, PDF číslo 36-1451). Z obrázku je zřejmé, že difrakční záznamy sušeného kompozitu KAZN15 (1-5) jsou zcela identické. Z difrakčních záznamů uvedených na obrázku 16 je patrné, že kalcinací kompozitu dochází k zaostření a zvýšení intenzity píku oxidu zinečnatého, což je dáno rekrytalizací a růstem krystalových zrn ZnO. Současně došlo k výraznému snížení intenzity píku kaolinitu v důsledku fázové přeměny kaolinit → metakaolinit.

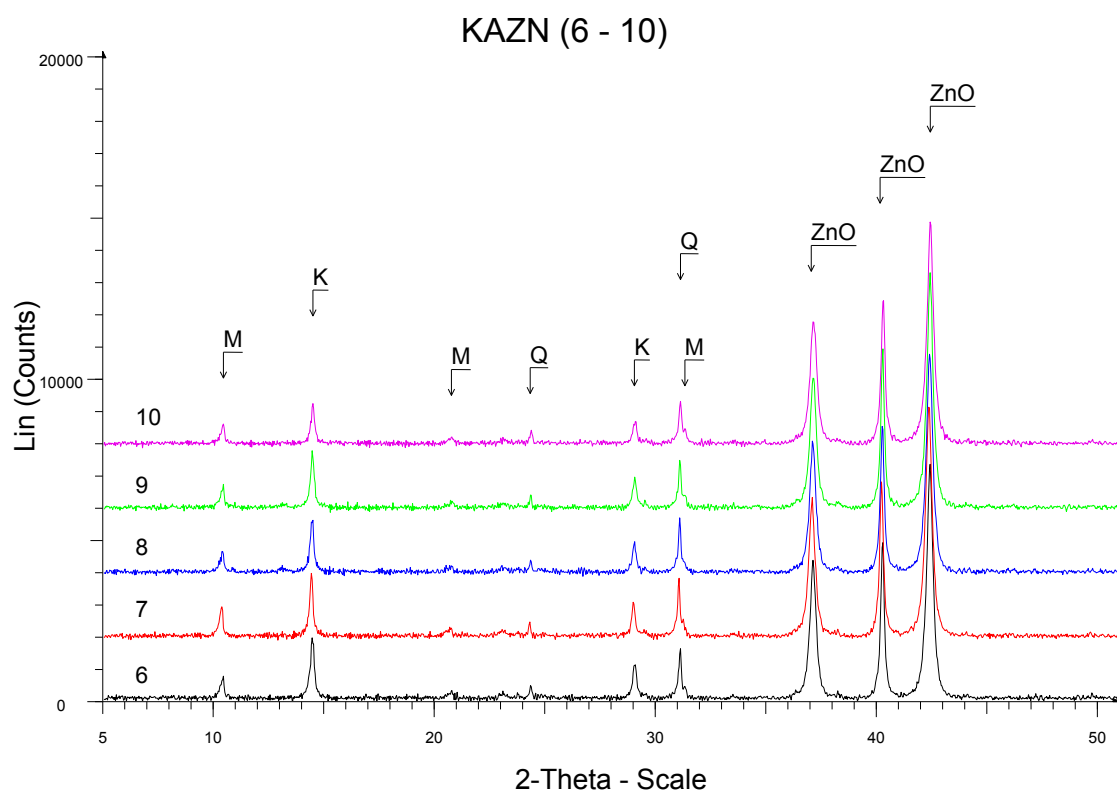
Velikost krystalitu oxidu zinečnatého byla vypočtena z profilu difrakční linie 101 (v oblasti úhlu $2\theta = 41,259 - 43,578^\circ$) podle Scherrerovy rovnice [48]. Jako standard byl použit lanthan hexaborid (LaB_6). Vypočtené hodnoty velikosti krystalitu L_c pro ZnO jsou uvedeny v tabulce 3 a rovněž potvrzují, že po jednohodinové kalcinaci kompozitu při teplotě 600°C dochází k růstu krystalových zrn oxidu zinečnatého, což je v souladu s výsledky fotokatalytické aktivity, která je výrazně vyšší v případě všech kalcinovaných vzorků KAZN65 6-10.

Tab. 3: Velikost krystalitu L_c [nm] pro kompozit KAZN15 (1-5) a KAZN65 (6-10).

KAZN15	L_c [nm]	KAZN65	L_c [nm]
1	29,28	6	33,43
2	26,48	7	31,47
3	29,81	8	31,45
4	26,40	9	35,13
5	28,56	10	31,95



Obr. 15: Práškové difrakční záznamy sušeného kompozitu KAZN15 (1-5).



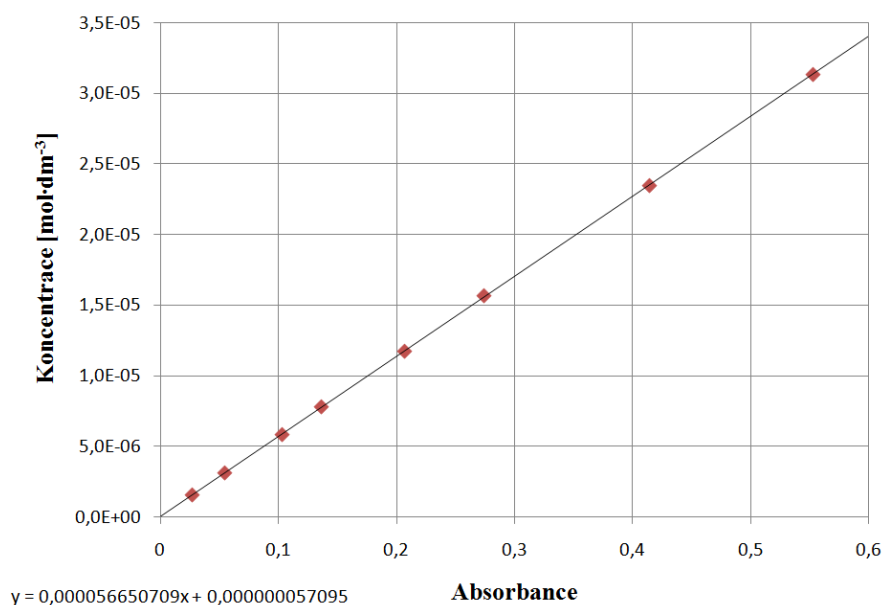
Obr. 16: Práškové difrakční záznamy kalcinovaného kompozitu KAZN65 (6-10).

Závěrem lze konstatovat, že se podařilo reprodukovatelně připravit kompozit KAZN, což také potvrdily výsledky z rentgenové fluorescenční spektrofotometrie uvedené v tabulce 2. Vyjádření výsledku reprodukovatelnosti optimálního postupu přípravy kompozitu KAZN z hlediska velikosti krystalitu oxidu zinečnatého je shrnuto v tabulce 3 a na obrázcích 15 a 16.

3.3.3 Fotokatalytická aktivita

Postup metody pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity (FA) připravených kompozitů je uveden v kapitole 3.2.3 Metoda pro stanovení fotokatalytické aktivity. Měření FA bylo provedeno pro sušený KAZN15 (1-5) i kalcinovaný KAZN65 (6-10) kompozit. Testována byla výsledná fotokatalytická aktivita vůči barvivu Acid Oranž 7 (AO7) po jednohodinovém osvitu UV lampou emitující záření o vlnové délce 365 nm a intenzitě osvětlení 2 mW/cm². Vyhodnocení úbytku koncentrace barviva bylo provedeno spektrofotometricky.

Pro přesné stanovení výsledné fotokatalytické aktivity bylo zapotřebí vytvořit kalibrační křivku pro AO7 (obr. 17). Výsledná fotokatalytická aktivita je uvedena v tabulce 4.



Obr. 17: Kalibrační křivka pro Acid Oranž 7, pro výpočet koncentrace barviva platí:

$$c = 5,66507 \cdot 10^{-5} A + 5,7095 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Tab. 4: Fotokatalytická aktivita FA [%] pro kompozit KAZN15 (1-5) a KAZN65 (6-10).

KAZN15	FA [%]	KAZN65	FA [%]
1	33	6	97
2	36	7	96
3	33	8	95
4	33	9	94
5	36	10	95

Z výsledků uvedených v tabulce 4 je patrné, že připravený materiál je fotoaktivní. Dále pak, že fotokatalytická aktivita kompozitu KAZN se jednohodinovou kalcinací při teplotě 600 °C výrazně zvyšuje. Tento jev je důsledkem rekrystalizace a růstu krystalových zrn ZnO, což rovněž potvrdily výsledky rentgenové práškové difrakční analýzy. Hodnoty fotokatalytické aktivity pro sušený KAZN15 (1-5) a kalcinovaný KAZN65 (6-10) jsou relativně uniformní, z čehož lze opět konstatovat, že uvedený postup přípravy je reprodukovatelný v laboratorním i v poloprovozním měřítku (5 kg materiálu).

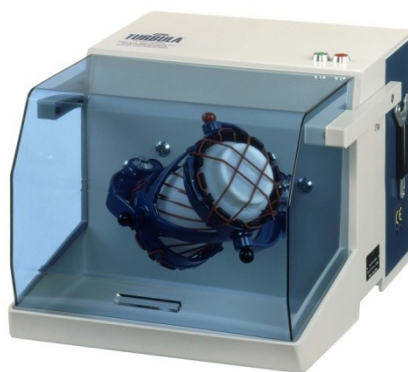
3.4 Příprava brzdového obložení

Následující kapitola je věnována laboratornímu postupu přípravy brzdových destiček, obsahujících kalcinovaný kompozit kaolinit/ZnO jako aditivum. Jak už bylo řečeno, frikční kompozit určený pro brzdová obložení osobních automobilů se může skládat z více než deseti komponent. Zpravidla ale bývá jeho složení firemním tajemstvím, což je případ i této bakalářské práce. Obecně komponenty brzdových destiček zahrnují abraziva, plniva, funkční plniva, pojiva, kovové složky, vláknité materiály, pryskyřici a další aditiva. Jedním z aditiv je v tomto případě právě nanokompozit kaolinit/ZnO s 50 hmotnostními procenty oxidu zinečnatého kalcinovaný při teplotě 600 °C (KAZN65).

Při přípravě brzdových destiček bylo důležité dbát zejména na tyto faktory. Prvním byla důkladná homogenizace všech vstupních komponent, aby bylo dosaženo rovnoměrného rozložení materiálu ve frikčním kompozitu. Dalším faktorem byly podmínky, za kterých byl vzorek lisován, jako tlak, teplota a doba lisování. Jedním z faktorů byl také následný ohřev slisované destičky, za účelem finálního vytvrzení materiálu.

3.4.1 Homogenizace frikčního kompozitu

Prvním krokem při přípravě brzdových destiček bylo navázení všech vstupních komponent na laboratorních vahách. Z hlediska sypkosti a jemnosti vstupních látek nebylo zapotřebí jejich dodatečné mletí. Homogenizace vzorku tedy spočívala jen v jeho míchání po dobu 20 minut. Homogenizace byla provedena pomocí přístroje WAB Turbula T2F (obr. 18). Pokud by směs nebyla důkladně promíchána, mohlo by dojít k agregaci některých výchozích látek. Tato skutečnost by mohla vyústit v nerovnoměrný otěr brzdové destičky i kotouče.



Obr. 18: Míchací přístroj WAB Turbula T2F [49].

3.4.2 Lisování frikčního kompozitu

Dalším velice podstatným krokem bylo lisování zhomogenizované směsi. Tlak, teplota a doba lisování přímo ovlivňují, jaké bude mít výsledný frikční kompozit vlastnosti. Při aplikaci příliš vysokého tlaku by se mohlo stát, že by vylisovaná destička byla značně tvrdá, což by mělo za následek snížení brzdících vlastností. Naopak destička slisovaná při nižším tlaku by byla nedostatečně pevná a také by mohlo dojít k nepostačujícímu přilnutí destičky k podkladové desce.

Dalším důležitým parametrem byla teplota lisování, která ovlivňovala zejména chování pryskyřice přítomné v kompozitu. Pryskyřice se vlivem teploty musí "roztéct" a tak vytvrdit výsledný materiál. Při nevhodně zvolené teplotě lisování pak kompozit ztrácí svou pevnost. Lisování by nemělo dlouho trvat a musí probíhat v cyklech. Lis (obr. 19) byl naprogramován tak, aby cyklicky přestal působit tlakem na vzorek. Tehdy docházelo k úniku vytvořených plyných látek vznikajících při vytvrzování pryskyřice.

Homogenní směs byla vsypána do předehřáté lisovací formy na podkladovou kovovou desku. Podkladové desky (obr. 20) byly předem potřeny speciálním lepidlem, které zajistilo správné přilnutí frikčního kompozitu k desce. Zajištěná forma se vložila do lisu a byl spuštěn lisovací program. Vylisované brzdové destičky byly nakonec umístěny do předehřáté sušárny, kde došlo k jejich finálnímu vytvrzení. Z jedné navážky frikčního kompozitu bylo připraveno pět brzdových destiček.



Obr. 19: Hydraulický lis THERMO COMPACT 300 kN.



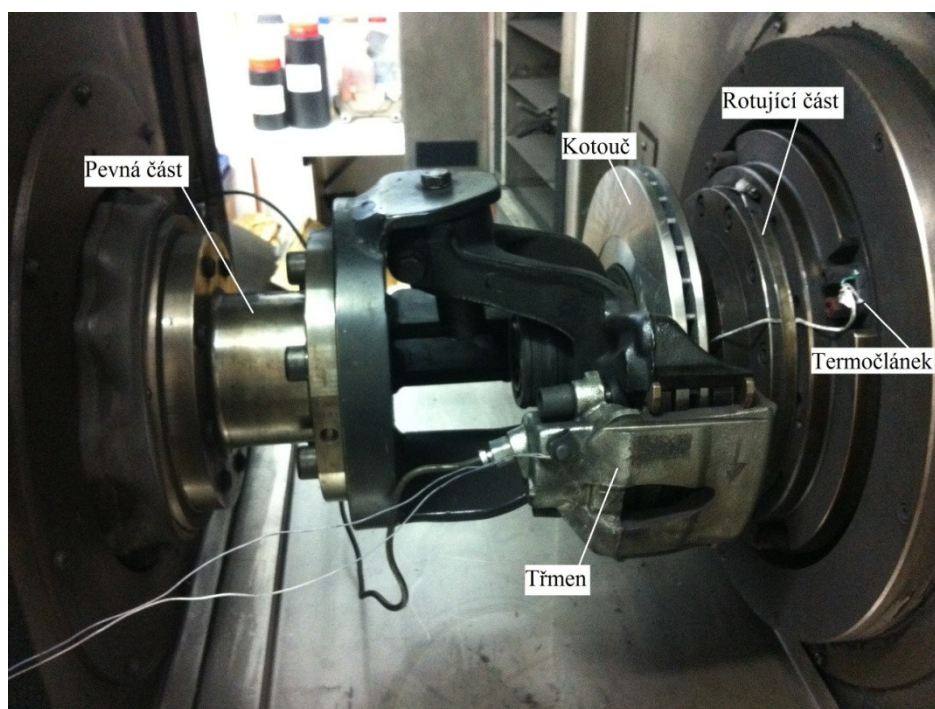
Obr. 20: Podkladové kovové destičky po aplikaci lepidla.

3.5 Charakterizace brzdového obložení

Brzdové obložení bylo charakterizováno mírou opotřebení a dále chováním frikčního koeficientu při zvýšených teplotách. Součástí bylo také porovnání výsledků testování frikčního kompozitu bez a s přídavkem KAZN65.

Míra opotřebení byla stanovena z rozdílů naměřené tloušťky a hmotnosti brzdových destiček a kotouče před a po testu. Hmotnost se stanovovala na laboratorních vahách a tloušťka byla určena pomocí mikrometrického šroubu. Tloušťka byla měřena na několika kontrolních pozicích: ve čtyřech pozicích na okrajích brzdné destičky a v pěti pozicích na obvodu brzdového kotouče.

Chování frikčního koeficientu bylo měřeno a pozorováno pomocí dynamometru Link M2800. Toto zařízení slouží k měření brzdných účinků kotoučových brzd osobních automobilů. Testování probíhalo podle normy ISO 26867. Před samotným měřením bylo nutné brzdné destičky a kotouč aplikovat do komory dynamometru (obr. 21). Nejprve se do komory umístil kotouč, na který se předem připevnil termočlánek. Termočlánek slouží k určení okamžité teploty při brzdění. Po připojení termočlátku se do komory vložil brzdový třmen. Do brzdového třmene se uchytily dvě zkoušené brzdové destičky - vnější a vnitřní. Třmen s brzdnými destičkami se upevnil k pevné části dynamometru, zatímco kotouč byl pěti šrouby připevněn k rotující části. Důležitou součástí rotační části jsou setrvačníky, které simulují hmotnost osobního automobilu (3500 kg).



Obr. 21: Testovací komora dynamometru Link M2800.

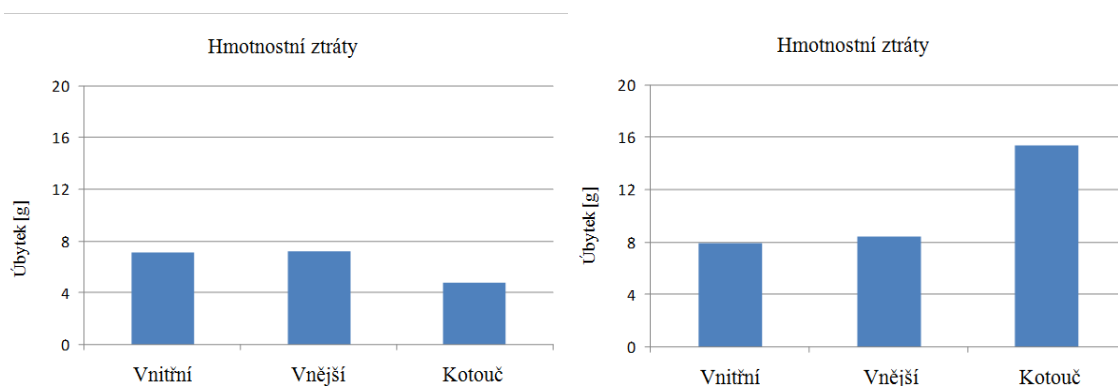
Program ISO 26867 je složen z mnoha sekcí, které měří kompletní charakteristiku testovaného frikčního kompozitu. Pro interpretaci výsledků byla použita sekce "fade", která se zaměřuje právě na stabilitu frikčního koeficientu při vysokých teplotách. Tato testovací sekce dohromady zahrnuje 15 zabrzdění ze 100 na 5 km·h⁻¹ při konstantním zpomalení 0,4 g (3,92 m·s⁻²). Frikční koeficient s rostoucí teplotou obvykle klesá a dochází k tzv. vadnutí brzd (fading).

Pro porovnání výsledků frikčního kompozitu (FK) s přídavkem KAZN65 byl vybrán frikční kompozit identického složení, avšak bez přidaného kalcinovaného kompozitu kaolinit/ZnO.

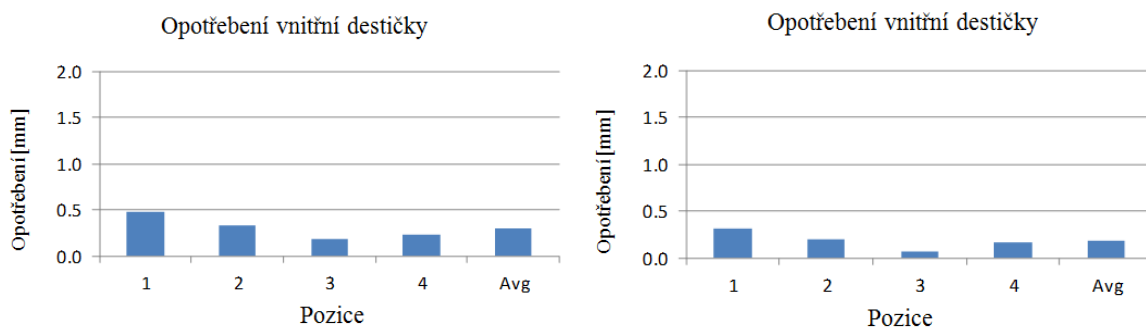
3.6 Výsledky charakterizace brzdového obložení

3.6.1 Míra opotřebení brzdového obložení

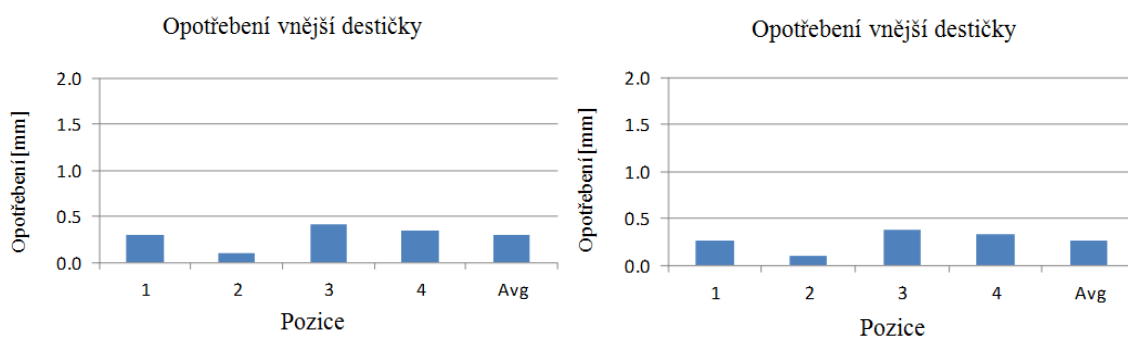
Míra opotřebení brzdového obložení byla stanovena hmotnostně a změnou tloušťky u testovaných vzorků - FK s KAZN65 a FK bez KAZN65. U obou vzorků bylo sledováno opotřebení brzdového kotouče, vnitřní a vnější brzdové destičky. Z obrázku 22 je patrné, že hmotnostní úbytky na vnitřní i vnější brzdové destičce jsou u obou vzorků podobné (přibližně 8 g). Avšak hmotnostní úbytek na kotouči, jenž byl testován společně s frikčním kompozitem bez přídavku KAZN65, je až trojnásobně větší. Obrázky 23, 24 a 25 jsou přibližně analogické, přičemž míra opotřebení je u frikčního kompozitu s KAZN65, u obou destiček i kotouče, vždy nepatrně větší. Opotřebení vnitřní a vnější destičky ani v jednom případě nepřesáhlo hodnotu 0,5 mm. Opotřebení kotoučů nepřekročilo hodnotu 0,03 mm.



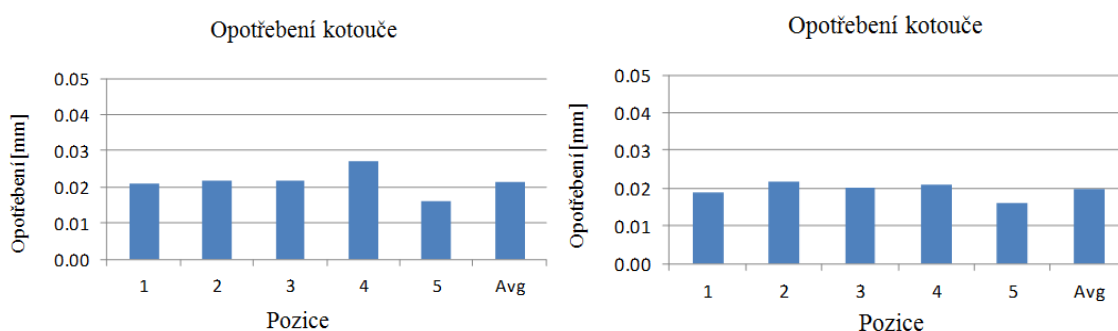
Obr. 22: Hmotnostní úbytky brzdového obložení pro FK s KAZN65 (vlevo) a FK bez KAZN65 (vpravo).



Obr. 23: Míra opotřebení vnitřní brzdové destičky pro FK s KAZN65 (vlevo) a FK bez KAZN65 (vpravo).



Obr. 24: Míra opotřebení vnější brzdové destičky pro FK s KAZN65 (vlevo) a FK bez KAZN65 (vpravo).



Obr. 25: Míra opotřebení brzdového kotouče pro FK s KAZN65 (vlevo) a FK bez KAZN65 (vpravo).

Z obrázků 22, 23, 24 a 25 lze konstatovat, že destičky s přídavkem kalcinovaného kompozitu kaolinit/ZnO se opotřebovávaly rychleji než destičky bez přídavku KAZN65.

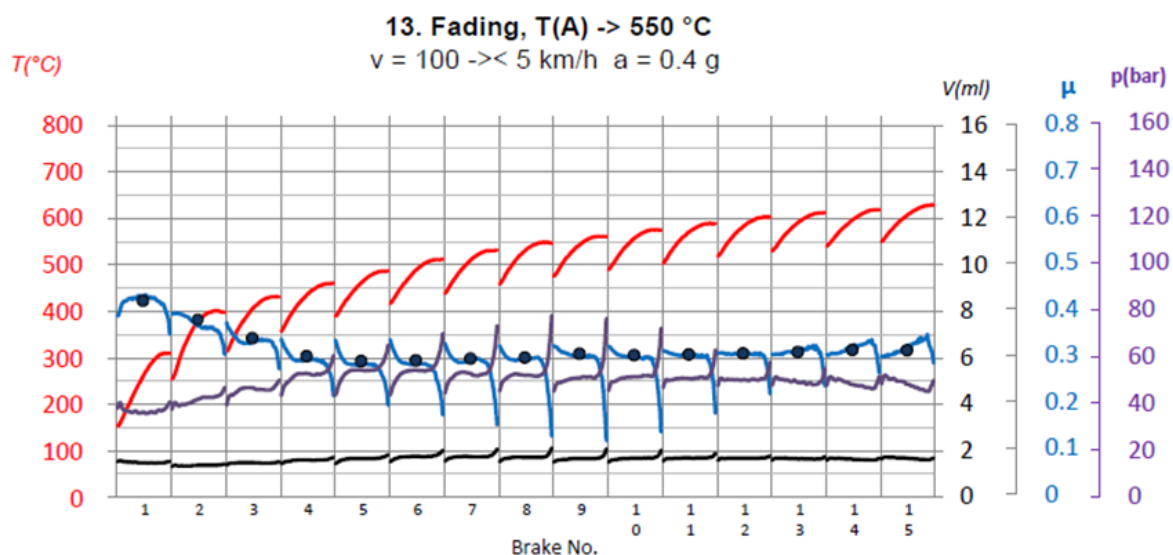
Dále je patrné, že u frikčního kompozitu s KAZN65 bylo opotřebení více nepravidelné, což bylo pravděpodobně způsobeno agregací kalcinovaného nanokompozitu kaolinit/ZnO (i po homogenizaci byly ve směsi viditelné shluky kompozitu kaolinit/ZnO, proto muselo docházet k nerovnoměrnému brzdovému účinku). Přídavek kompozitu KAZN65 také zřejmě snížil abrazivní vlastnosti brzdné destičky, jelikož hmotnostní úbytek na kotouči byl daleko nižší. Z toho vyplývá, že frikční kompozit s přídavkem kalcinovaného kompozitu kaolinit/ZnO měl horší frikční vlastnosti než frikční kompozit bez KAZN65.

3.6.2 Stabilita frikčního koeficientu za zvýšených teplot

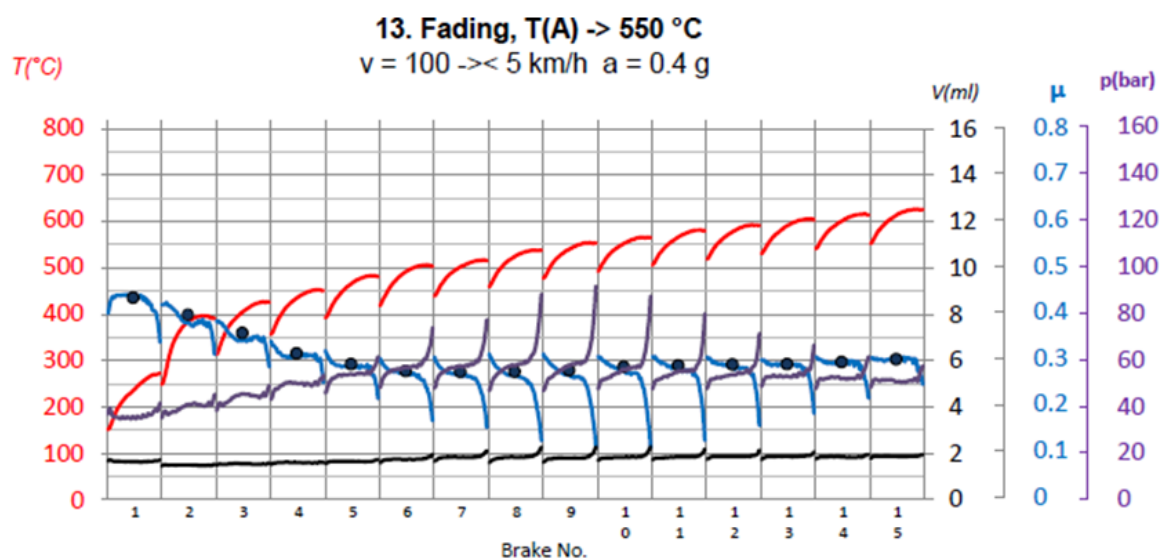
Stabilita frikčního koeficientu μ za zvýšených teplot byla charakterizována dynamometrem podle normy ISO 26867. Zřetel byl brán na sekci "fade", která je závislostí frikčního koeficientu na teplotě. Porovnáván byl opět frikční kompozit s přídavkem kalcinovaného kompozitu kaolinit/ZnO (FK s KAZN65) a frikční kompozit bez tohoto přídavku (FK bez KAZN65). Sekce "fade" zahrnuje 15 zabrzdění, červená křivka popisuje teplotní závislost, modrá popisuje chování frikčního koeficientu, fialová udává hydrostatický tlak v brzdící kapalině a černá objem vytlačené brzdící kapaliny. Jednotlivé body znázorňují střední hodnotu frikčního koeficientu při každém zabrzdění.

Na obrázku 26 je průběh sekce fade pro frikční kompozit bez přidaného KAZN65. Počáteční střední hodnota frikčního koeficientu byla $\mu = 0,42$, jenž se vzrůstající teplotou klesala až na minimální hodnotu $\mu = 0,29$. Avšak v dalším průběhu docházelo k pomalému zpětnému stoupání na konečnou hodnotu $\mu = 0,32$. V tomto případě nebyla konečná střední hodnota frikčního koeficientu vyšší než počáteční, nicméně byla i při zvýšených teplotách stabilní. Na obrázku 27 je zobrazena stejná závislost jako na obrázku 26, tentokrát pro frikční kompozit obsahující kalcinovaný vzorek kaolinit/ZnO. Průběhy sekce "fade" byly opět relativně podobné. Počáteční střední hodnota frikčního koeficientu tohoto kompozitu byla nepatrně vyšší, a to $\mu = 0,44$. Opět docházelo k poklesu hodnoty frikčního kompozitu až na minimální $\mu = 0,28$. Hodnota frikčního koeficientu začala jako v předchozím případě postupně růst na konečnou střední hodnotu $\mu = 0,30$.

Počáteční a konečné střední hodnoty frikčního koeficientu byly u obou vzorků obdobné, zajímavější byly však jejich průběhy. U frikčního kompozitu s obsahem KAZN65 docházelo ke zpětnému stoupání hodnoty frikčního koeficientu později, než tomu bylo u vzorku srovnávacího.



Obr. 26: Závislost frikčního koeficientu na teplotě pro vzorek FK bez KAZN65.



Obr. 27: Závislost frikčního koeficientu na teplotě pro vzorek FK s KAZN65.

Přestože byla počáteční střední hodnota frikčního koeficientu vzorku s obsahem KAZN65 vyšší než u druhého vzorku, konečná hodnota frikčního koeficientu si tento trend nezachovala. Na základě této skutečnosti lze říci, že frikční koeficient vzorku FK s KAZN65 byl při zvýšených teplotách méně stabilní. Další důležitý rozdíl byl ve velikostech tlaku v brzdící kapalině při brzdění (fialová křivka). Na obrázcích 26 a 27 lze pozorovat, že hydrostatický tlak v kapalině při brzdění byl ve sloupci č.9 markantně nižší u vzorku bez kalcinovaného kompozitu kaolinit/ZnO. Lze konstatovat, že brzdící vlastnosti frikčního kompozitu s přidaným KAZN65 byly méně účinné, což také potvrzují výsledky míry opotřebení.

4 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo připravit a charakterizovat sušený (KAZN15) a kalcinovaný (KAZN65) nanokompozit kaolinit/ZnO. Bakalářská práce vznikala v návaznosti na mezinárodní projekt H2020 MG3.1 LOWBRASYS (a low environmental impact brake system). V rámci uvedeného projektu bylo potřeba připravit pět kilogramů kompozitu kaolinit/ZnO. Nezbytnou součástí práce bylo provedení reprodukovatelnosti optimalizovaného postupu přípravy nanokompozitu kaolinit/ZnO. Pozornost byla rovněž věnována možnostem využití připraveného materiálu při výrobě brzdových destiček osobních automobilů.

Rentgenová fluorescenční spektroskopie byla použita k určení výsledného množství oxidu zinečnatého v syntetizovaných kompozitech. Struktura a fázová čistota připravených vzorků byla stanovena pomocí rentgenové práškové difrakční analýzy. V neposlední řadě se testovala výsledná fotokatalytická aktivita sušeného i kalcinovaného nanokompozitu. Fotokatalytická aktivita byla stanovena rozkladem organického barviva Acid Oranž 7 pod ultrafialovým zářením. Bylo potvrzeno, že jednohodinovou kalcinací při teplotě 600 °C dochází k výraznému zvýšení fotokatalytické účinnosti u připraveného materiálu. Všechny výše zmíněné metody studia materiálů byly rovněž použity pro provedení reprodukovatelnosti postupu přípravy kompozitu kaolinit/ZnO prostřednictvím kontrolních vzorků. Z homogenizovaného materiálu bylo celkem odebráno 10 kontrolních vzorků. Výsledky všech dílčích testů potvrdily, že použitý optimalizovaný laboratorní postup přípravy nanokompozitu kaolinit/ZnO je reprodukovatelný, a tedy i použitelný při výrobě ve větším než laboratorním měřítku.

Další důležitou částí bakalářské práce bylo testování frikčních a otěrových vlastností kalcinovaného kompozitu kaolinit/ZnO. Kompozit KAZN65 byl použit jako jedna ze vstupních složek při laboratorní výrobě brzdových destiček určených pro osobní automobily. Takto připravená brzdová destička byla porovnána s modelovou destičkou, která měla identické složení, ale neobsahovala kompozit KAZN65. Testování bylo provedeno pomocí dynamometru podle normy ISO 26867 a bylo zaměřeno na chování frikčního koeficientu brzdových destiček při zvýšených teplotách. Součástí bylo také zkoumání otěrových vlastností připravených brzdových destiček. Závěrem testování frikčních a otěrových vlastností bylo, že přítomnost vzorku KAZN65 ve frikčním kompozitu nezlepšuje jeho brzdné vlastnosti.

Předmětem bakalářské práce bylo vypracovat kompletní literární rešerši na přípravu nanomateriálů, jejímž přídavkem do frikčních kompozitů by docházelo k výraznému zlepšení frikčních a otěrových vlastností. Z těchto důvodů byla vypracována detailní studie na přípravu nanočástic ZnS a kompozitu jíl/ZnS. Podrobnější zkoumání těchto materiálů bude tématem navazující diplomové práce.

Použitá literatura

- [1] WEISS, Z., M. KUŽVART. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2005, 281 s. ISBN 80-246-0868-5.
- [2] VALÁŠKOVÁ, M. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-811-3.
- [3] Schéma oktaedru a tetraedru [obrázek]. In: *Struktura látek, difrakce záření, difrakční metody* [online]. [cit. 2016-03-11]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kryst/tetra.gif>.
- [4] VŠB-TUO. Kaolinit. *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava* [online]. Ostrava: VŠB - TUO. [cit. 2016-03-18]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/PraktikaGeologie/KAPITOLY/2_MINERALOGIE/2_MINERALOGIE_FYLO.htm.
- [5] Kaolinit [obrázek]. In: *Kaolinit – das "Porzellan-Mineral"* [online]. [cit. 2016-03-18]. Dostupné z: http://www.sammlungen.uni-mainz.de/Bilder_allgemein/JGU_sammlungen_objekt_des_monats_dezember2013_02.jpg.
- [6] Hexagonální kaolinitová částice [obrázek]. In: *Kaolín* [online]. [cit. 2016-03-18]. Dostupné z: http://www.geopark-kaolinrevier.de/img/tafeln/01_01_b.jpg.
- [7] Vávra, V. Kaolinit. *Ústav geologických věd* [online]. Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. [cit. 2016-03-18]. Dostupné z: <http://mineraly.sci.muni.cz/fylosilikaty/kaolinit.html>.
- [8] Struktura kaolinitu [obrázek]. In: *Каолинит* [online]. [cit. 2016-03-19]. Dostupné z: <http://www.neftepro.ru/board/14-1-0-38>.
- [9] Lokality těžby kaolínu [obrázek]. In: *Vybrané kapitoly ze socioekonomické geografie České republiky* [online]. Ročenka Surovinové zdroje ČR – nerostné suroviny, vydání z roku 2009. Praha: MŽP a Česká geologická služba, 2009. [cit. 2016-03-19]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/pdf/js13/geograf/web/pages/05-prumysl-podnikani.html>.
- [10] Kaolinit. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2016. [cit. 2016-03-19]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Kaolinit>.

- [11] TOKARSKÝ, J., ČAPKOVÁ, P., BURDA, V.J. Structure and stability of kaolinite/TiO₂ nanocomposite: DFT and MM computations. *Journal of Molecular Modeling* [online]. 2012, **18**(6), 2689-2698 [cit. 2016-05-04]. DOI: 10.1007/s00894-011-1278-y. ISSN 1610-2940. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00894-011-1278-y>.
- [12] Zinc oxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2016. [cit. 2016-05-05]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide.
- [13] Band structure of an n-type semiconductor [obrázek]. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2016. [cit. 2016-05-05]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Extrinsic_semiconductor#/media/File:N-Type_Semiconductor_Bands.svg.
- [14] KLINGSHIRN, C. F., B. K. MEYER, A. WAAG, A. HOFFMANN a J. GEURTS. Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Application. Berlín: Springer, 2010. Editoři: R. Hull, C. Jagadish, R. M. Osgood Jr., J. Parisi, Z. Wang, H. Warlimont. ISBN 978-3-642-10577-0.
- [15] Piezoelectricity. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2016. [cit. 2016-05-06]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Piezoelectricity>.
- [16] Pyroelectricity. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2016. [cit. 2016-05-06]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Pyroelectricity>.
- [17] HOCHMANNOVÁ, L. a J. VYTRÁSOVÁ. Vliv nanočástic TiO₂ a ZnO na fotokatalytické a antibakteriální účinky silikátových nátěrů. *Chemické listy*. 2009, **104**: 940-990. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemickelisty.cz/docs/full/2010_10_940-944.pdf.
- [18] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., J. TOKARSKÝ A P. PEIKERTOVÁ. 2015. Functional and eco-friendly nanocomposite kaolinite/ZnO with high photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 162: 392-400. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.07.018. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337314004263>.

- [19] WANG, L.P a G.Y HONG. A new preparation of zinc sulfide nanoparticles by solid-state method at low temperature. *Materials Research Bulletin* [online]. 2000, **35**(5), 695-701 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00261-0. ISSN 00255408. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540800002610>.
- [20] ZHU, Junjie, Miaogao ZHOU, Jinzhong XU a Xuehong LIAO. Preparation of CdS and ZnS nanoparticles using microwave irradiation. *Materials Letters* [online]. 2001, **47**(1-2), 25-29 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00206-8. ISSN 0167577x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X00002068>.
- [21] LU, Hao-Ying, Sheng-Yuan CHU a Soon-Seng TAN. The characteristics of low-temperature-synthesized ZnS and ZnO nanoparticles. *Journal of Crystal Growth* [online]. 2004, **269**(2-4), 385-391 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.05.050. ISSN 00220248. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024804006359>.
- [22] GOHARSHADI, Elaheh K., Mahboobeh HADADIAN, Mahdi KARIMI a Hossein AZIZI-TOUPKANLOO. Photocatalytic degradation of reactive black 5 azo dye by zinc sulfide quantum dots prepared by a sonochemical method. *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. 2013, **16**(4), 1109-1116 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.mssp.2013.03.005. ISSN 13698001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800113000772>.
- [23] CHEN, Zhong, Sheng ZHOU, Yang LI, et al. Strong blue luminescence of O²⁻-doped ZnS nanoparticles synthesized by a low temperature solid state reaction method. *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. 2013, **16**(3), 833-837 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.mssp.2013.01.007. ISSN 13698001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800113000164>.
- [24] SOLTANI, Nayereh, Elias SAION, W. MAHMOOD MAT YUNUS, Manizheh NAVASERY, Ghazaleh BAHMANROKH, Maryam ERFANI, Mohammad Reza ZARE a Elham GHARIBSHAHI. Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light using PVP-capped ZnS and CdS nanoparticles. *Solar Energy* [online]. 2013, **97**, 147-154 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.solener.2013.08.023. ISSN 0038092x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X13003332>.
- [25] SOLTANI, Nayereh, Elias SAION, W. Mahmood Mat YUNUS, Maryam ERFANI, Manizheh NAVASERY, Ghazaleh BAHMANROKH a Kadijeh REZAEE. Enhancement of visible light photocatalytic activity of ZnS and CdS nanoparticles based on organic and

inorganic coating. *Applied Surface Science* [online]. 2014, **290**, 440-447 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.11.104. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016943321302182X>.

[26] PORAMBO, Michael W. a Anderson L. MARSH. Synthesis and photoluminescent properties of doped ZnS nanocrystals capped by poly(vinylpyrrolidone). *Optical Materials* [online]. 2009, **31**(11), 1631-1635 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.optmat.2009.03.013. ISSN 09253467. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346709000810>.

[27] PATHAK, C.S., V. AGARWALA a M.K. MANDAL. Mechano-chemical synthesis and optical properties of ZnS nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter* [online]. 2012, **407**(17), 3309-3312 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.physb.2012.02.033. ISSN 09214526. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452612002165>.

[28] YAN, Xinlong, Elizebeth MICHAEL, Sridhar KOMARNENI, Jeffrey R. BROWNSON a Zi-Feng YAN. Microwave- and conventional-hydrothermal synthesis of CuS, SnS and ZnS: Optical properties. *Ceramics International* [online]. 2013, **39**(5), 4757-4763 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.11.062. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884212013181>.

[29] PAL, Mou, N.R. MATHEWS, Erik R. MORALES, J.M. GRACIA Y JIMÉNEZ a X. MATHEW. Synthesis of Eu⁺³ doped ZnS nanoparticles by a wet chemical route and its characterization. *Optical Materials* [online]. 2013, **35**(12), 2664-2669 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.optmat.2013.08.003. ISSN 09253467. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346713004424>.

[30] JAYALAKSHMI, M. a M. Mohan RAO. Synthesis of zinc sulphide nanoparticles by thiourea hydrolysis and their characterization for electrochemical capacitor applications. *Journal of Power Sources* [online]. 2006, **157**(1), 624-629 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.08.001. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775305010840>.

[31] LIU, Jun, Junfeng MA, Ye LIU, Zuwei SONG, Yong SUN, Jingrui FANG a Zhensen LIU. Synthesis of ZnS nanoparticles via hydrothermal process assisted by microemulsion technique. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, **486**(1-2), L40-L43 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.07.109. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092583880901456X>.

- [32] UEKAWA, Naofumi, Takaaki MATSUMOTO, Takashi KOJIMA, Fumiyuki SHIBA a Kazuyuki KAKEGAWA. Synthesis of stable sol of ZnS nanoparticles by heating the mixture of ZnS precipitate and ethylene glycol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2010, **361**(1-3), 132-137 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.03.014. ISSN 09277757. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775710001883>.
- [33] XIANG, Donghu, Yabo ZHU, Zhanjun HE, Zhangsheng LIU a Jin LUO. A simple one-step synthesis of ZnS nanoparticles via salt-alkali-composited-mediated method and investigation on their comparative photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin* [online]. 2013, **48**(2), 188-193 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.09.070. ISSN 00255408. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540812008215>.
- [34] HOA, Tran Thi Quynh, Le Van VU, Ta Dinh CANH a Nguyen Ngoc LONG. Preparation of ZnS nanoparticles by hydrothermal method. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2009, **187**, 012081- [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1088/1742-6596/187/1/012081. ISSN 1742-6596. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1742-6596/187/i=1/a=012081?key=crossref.bf5fc4cb827dbfec53fd8cf50fd10ce6>.
- [35] Nada K.Abbas, Khalid T. Al-Rasoul, Zainb J. Shanan. New Method of Preparation ZnS Nano size at low pH. *Int. J. Electrochem. Sci.* [online]. 2013, **8**, 3049-3056 [cit. 2016-05-12]. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol8/80203049.pdf>.
- [36] ABDUL KAREEM, T. a A. ANU KALIANI. ZnS nanoparticle synthesis in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate by simple heating. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2015 - [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.arabjc.2015.06.008. ISSN 18785352. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535215001793>.
- [37] CHANDRAKAR, Raju Kumar, R.N. BAGHEL, V.K. CHANDRA a B.P. CHANDRA. Synthesis, characterization and photoluminescence studies of undoped ZnS nanoparticles. *Superlattices and Microstructures* [online]. 2015, **84**, 132-143 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.spmi.2015.04.023. ISSN 07496036. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749603615002396>.
- [38] NIRMALA JOTHI, N.S., Amish G. JOSHI, R. JERALD VIJAY, A. MUTHUVINAYAGAM a P. SAGAYARAJ. Investigation on one-pot hydrothermal synthesis, structural and optical properties of ZnS quantum dots. *Materials Chemistry and*

Physics [online]. 2013, **138**(1), 186-191 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.11.042. ISSN 02540584. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058412009856>.

[39] TIAN, Yong, Gui-Fang HUANG, Li-Juan TANG, Ming-Gang XIA, Wei-Qing HUANG a Zhi-Li MA. Size-controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity of porous ZnS nanospheres. *Materials Letters* [online]. 2012, **83**, 104-107 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.05.134. ISSN 0167577x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X12008142>.

[40] GOHARSHADI, Elaheh K., Roya MEHRKHAH a Paul NANCARROW. Synthesis, characterization, and measurement of structural, optical, and photoluminescent properties of zinc sulfide quantum dots. *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. 2013, **16**(2), 356-362 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.mssp.2012.09.012. ISSN 13698001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800112002107>.

[41] MEHTA, Surinder K., KHUSHBOO a Ahmad UMAR. Highly sensitive hydrazine chemical sensor based on mono-dispersed rapidly synthesized PEG-coated ZnS nanoparticles. *Talanta* [online]. 2011, **85**(5), 2411-2416 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.07.089. ISSN 00399140. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914011006825>.

[42] KOZÁK, Ondřej, Petr PRAUS, Kamila KOČÍ a Mariana KLEMENTOVÁ. Preparation and characterization of ZnS nanoparticles deposited on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2010, **352**(2), 244-251 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.09.016. ISSN 00219797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979710010416>.

[43] PRAUS, P., M. RELI, K. KOČÍ a L. OBALOVÁ. Photocatalytic reactions of nanocomposite of ZnS nanoparticles and montmorillonite. *Applied Surface Science* [online]. 2013, **275**, 369-373 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.11.155. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433212021307>.

[44] KOČÍ, Kamila, Lenka MATĚJOVÁ, Ondřej KOZÁK, et al. ZnS/MMT nanocomposites: The effect of ZnS loading in MMT on the photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2014, **158-159**, 410-417 [cit.

2016-05-12]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.04.048. ISSN 09263373. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337314002744>.

[45] ČVUT. Kompozitní materiály. *České vysoké učení technické* [online]. Praha: ČVUT [cit. 2016-05-08]. Dostupné z: http://umi.fs.cvut.cz/wp-content/uploads/2014/08/6_kompozitni-materialy.pdf.

[46] Frikční kompozity pro brzdová obložení osobních automobilů. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2016. [cit. 2016-03-08]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Frik%C4%8Dn%C3%AD_kompozity_pro_brzdov%C3%A1_oblo%C5%BEen%C3%AD_osobn%C3%ADch_automobil%C5%AF.

[47] MATĚJKA, V. *Kompozitní materiály pro brzdová obložení osobních automobilů a jejich charakterizace*. Ostrava, 2012. Teze habilitační práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava.

[48] P. Scherrer: Estimation of size and internal structure of colloidal particles by means of Röntgen rays, *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen* (1918).

[49] TURBULA shaker mixer [obrázek]. In: *ESKENS* [online]. [cit. 2016-05-14]. Dostupné z: <http://www.eskens.com/wp-content/uploads/2014/05/TURBULA-T2F.jpg>.